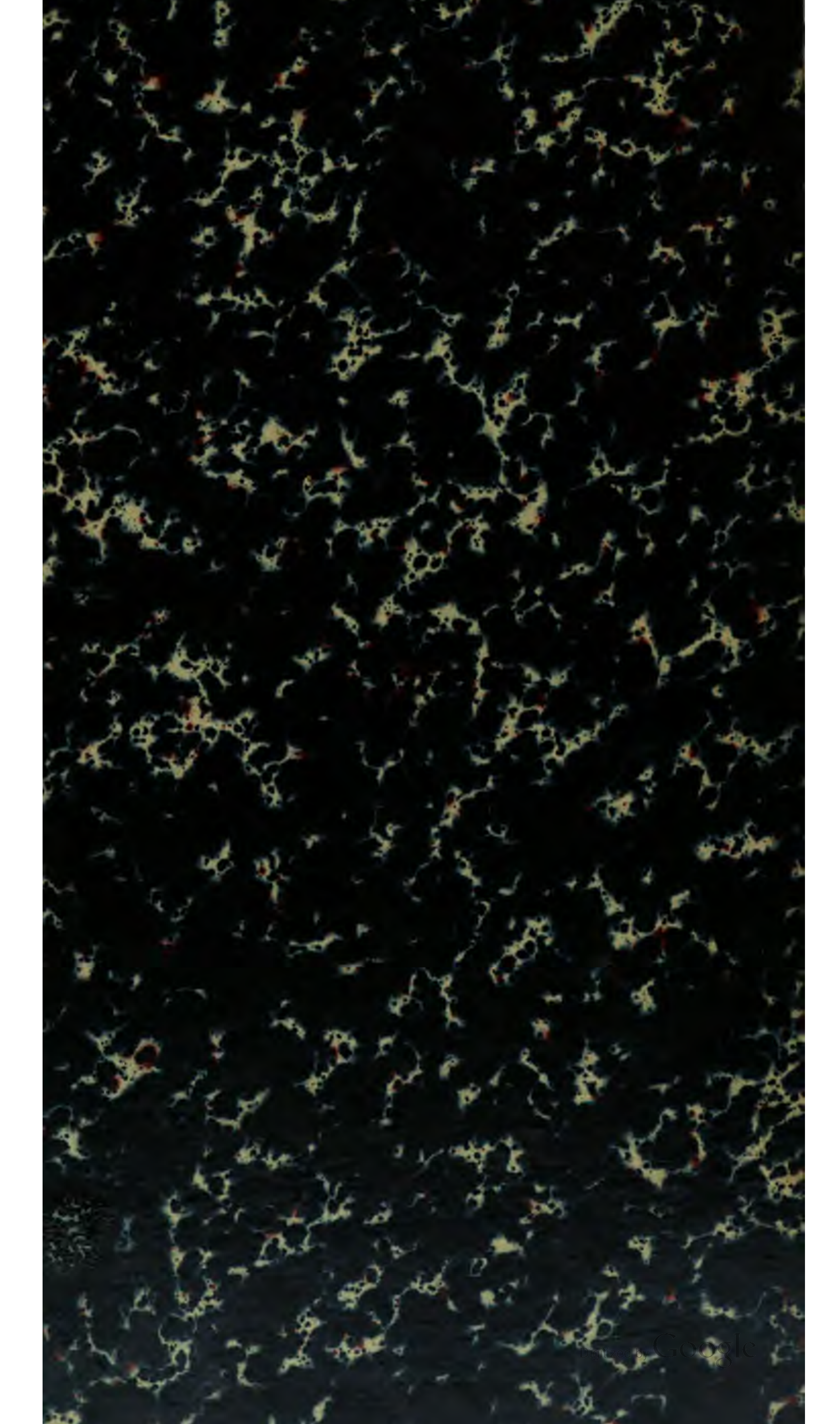


HARVARD UNIVERSITY.



LIBRARY

OF THE

MUSEUM OF COMPARATIVE ZOÖLOGY.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

HUNDERTELFTER BAND.

WIEN, 1902.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

CXI. BAND. ABTHEILUNG II b.

JAHRGANG 1902. — HEFT I BIS X.

(MIT 2 TAFELN UND 27 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1902.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CXI. BAND. I. BIS III. HEFT.

JAHRGANG 1902. — JÄNNER BIS MÄRZ.

ABTHEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 6 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1902.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 1. bis 3. Heftes Jänner bis März 1902 des CXI. Bandes, Abtheilung IIb der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CXI. BAND. II. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

IV. SITZUNG VOM 6. FEBRUAR 1902.

Das w. M. Hofrath Zd. H. Skraup übersendet eine Untersuchung von Prof. Dr. Franz v. Hemmelmayr in Graz, betitelt: »Über die Elektrolyse des Brechweinsteins«.

Das c. M. Prof. Dr. G. Haberlandt in Graz übersendet eine Arbeit: »Culturversuche mit isolierten Pflanzenzellen«.

Das w. M. Prof. Franz Exner legt folgende Abhandlungen vor:

I. »Spectralanalytische Studien« (II. Mittheilung), von Dr. E. Haschek.
II. »Über die Änderung der Diathermansie von Flüssigkeiten mit der Temperatur«, von O. Dechant.

Das w. M. Hofrath A. Lieben überreicht die folgende, in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: »Über das Tabakaroma« (vorläufige Mittheilung), von Sigmund Fränkel und Alfred Wogrinz.

Der Secretär Hofrath V. v. Lang legt folgende Arbeiten vor:

I. »Über die Wärmeproduction in zähen Flüssigkeiten«, von Prof. G. Jaumann in Brünn.
II. »Über die elektrostatischen Ladungen der Gase, die an der activen Elektrode des Wehnelt-Unterbrechers auftreten«, von Dr. Josef Nabl in Wien.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Fritsche, H., Dr.: Die tägliche Periode der erdmagnetischen Elemente. St. Petersburg, 1902. 8°.

Institut Botanique in Bukarest: Bulletin de l'Herbier, 1901, Nr. 1. Bukarest, 8.

Real Academia de Ciencias y Artes in Barcelona: Memorias, 1902, vol. II, núm. 2—5. Barcelona, 4°.

Segesser, Heinrich v.: Die Quadratur des Kreises, ein gelöstes Problem. Luzern. 8°.

Università di Sassari: Studi Sassaresi, vol. I, fasc. 1, 2.

Über das Tabakaroma

(vorläufige Mittheilung)

von

Dr. **Sigmund Fränkel** und Dr. **Alfred Wogrinz.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Februar 1902.)

Es ist auffällig, dass die Stärke des physiologischen Effectes beim Rauchen verschiedener Tabaksorten durchaus nicht mit der Menge des im Tabak enthaltenen Nicotins correspondiert, ja dass manche sehr nicotinarme Havannahtabake viel kräftiger wirken als die nicotinreichsten Tabaksorten.

Dieser Umstand veranlasste uns, Untersuchungen anzustellen, ob sich nicht im Tabak ein zweites, dem Nicotin, dem giftigsten unter den bekannten Alkaloiden, an Giftigkeit noch überlegenes Alkaloid finden ließe. In letzter Zeit sind wohl von Pictet und Rotschy[1] aus eingedampften Tabaklaugen mehrere neue Alkaloide dargestellt worden, deren Entdeckung aber in keiner Beziehung zu der angeregten Frage steht.

Bei Durchsicht der älteren Literatur über die Tabakchemie stießen wir aber auf eine gegenwärtig in Vergessenheit gerathene Angabe, dass im Wasserdampfdestillate von Tabakblättern sich eine sehr flüchtige Substanz von feinstem Aroma und mit den specifischen physiologischen Wirkungen des Tabakrauches finde.[2]

---

[1] Berl. Ber., *34*, 696.

[2] Schweigger's Journal, 31, 442, 505 nach einem Vortrage Hermbstädt's in der königl. Berliner Akademie am 8. März 1821; Vauquelin, Annales du mus. d'hist. nat. Tom. XIV, p. 21.

Diese Nicotianin genannte Substanz soll nach Landerer[1] nur in getrockneten Blättern vorkommen. Reimann und Posselt[2] erhielten aus 3 *kg* Tabak 11 *g* dieser Substanz, welche nach Barral[3] beim Behandeln mit Alkali Nicotin liefert, was zur Vermuthung führte, dass diese aus dem Destillate in Krystallen sich abscheidende Substanz nur eine flüchtige, salzartige Verbindung des Nicotins sei.

Barral fand die procentische Zusammensetzung des Nicotianins C 71·52, H 8·23, N 7·12, woraus Gerhardt für diese Substanz die Formel $C_{23}H_{32}N_2O_3$ berechnete.

Unsere ersten Versuche stellten wir mit im Vacuum eingedampften Tabaklaugen der Hainburger Tabakfabrik an, aus denen wir mit Wasserdampf ein Destillat gewannen, das einige Alkaloidreactionen gab, insbesondere Fällungen mit Phosphorwolframsäure und Bleizucker. Das intensiv riechende Destillat gab bei Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd Braunfärbung und Verfeinerung des Geruches.

Die geringen Substanzmengen, welche wir isolieren konnten, verhinderten ein weiteres Fortsetzen der Versuche mit Tabaklaugen.

Wir stellten weitere Versuche mit Tabakblättern an, von denen wir folgende Sorten zur Verfügung hatten:

1. Dalmatiner (licht, groß).
2. Südtiroler, Strazze ad uso pacchi (klein, gerollt, dunkel).
3. Aya-Solouk-Blätter (eine lichte, kleinblätterige, kleinasiatische Sorte).[4]

Wir destillierten etwa 1 *kg* der zweiten Sorte mit Wasserdampf, wobei ein milchig getrübtes Destillat von feinstem Tabakaroma übergieng.

Das Destillat gab keine krystallisierte Ausscheidung, entgegen den Angaben der älteren Autoren.

---

[1] Repert. Pharm., *53*, 205.

[2] Mag. Pharm., *24*, 138.

[3] Compt. rend., *21*, 1376.

[4] Die Tabakproben erhielten wir in zuvorkommender Weise durch gütige Vermittelung des Herrn Hofrathes Lieben von der Generaldirection der k. k. österr. Tabakregie, welcher wir bestens danken. Ebenso sind wir Herrn Hofrath Lieben zu vielem Danke verpflichtet.

Mit Sublimat, Silbernitrat, Phosphorwolframsäure, Bleizucker und Pikrinsäure erzielten wir im Destillate Fällungen.

Das Pikrat, welches beim Versetzen des Destillates mit wässeriger Pikrinsäure sich sofort abschied, wurde mehrmals aus siedendem Wasser umkrystallisiert.

Es bestand aus gelben, seidenartig glänzenden, kleinen Nadeln vom Schmelzpunkte 214°, die in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, leichter bei Siedehitze löslich sind.

Die Elementaranalysen des Pikrates ergaben:

0·1910 *g* Substanz gaben 0·3021 *g* CO_2 und 0·0587 *g* H_2O, entsprechend 43·14% C und 3·41% H.
0·1936 *g* Substanz gaben 0·3052 *g* CO_2 und 0·0606 *g* H_2O, entsprechend 43·00% C und 3·43% H.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab:

0·3087 *g* Substanz gaben 54 cm^3 N bei $B = 751$ *mm* und $t = 26$, d. i. 19·88% N.

Das gleiche Resultat erhielten wir bei Verarbeitung der beiden anderen Tabaksorten.

Wir sind gegenwärtig mit der Zerlegung dieses Pikrates, sowie mit der Untersuchung der aus dem Destillate dargestellten Blei- und Quecksilberverbindungen beschäftigt und hoffen, bald weitere Mittheilungen über unsere Beobachtungen machen zu können, dass der Träger des Tabakaromas ein flüchtiges Alkaloid und mit dem Nicotin nicht identisch ist.

Über Cinchomeron- und Apophyllensäure

von

Mag. pharm. **Karl Kaas,**

Assistent im chem. Institute.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Jänner 1902.)

Im hiesigen Institute ist, wie demnächst von anderer Seite berichtet werden soll, untersucht worden, ob die Hexahydrocinchomeronsäure nach Methylierung und Addition von Jodmethyl in der Kalischmelze sich ähnlich der Cincholoiponsäure verhält. Von dieser ist ja durch Skraup gezeigt worden, dass sie, in der erwähnten Weise behandelt, in eine dreibasische gesättigte Säure der achten Reihe übergeht, ihr Kohlenstoffskelet also unverändert bleibt, während die meisten bisher untersuchten Pyridincarbonsäuren unter analogen Umständen eine tiefer gehende Spaltung erfahren.

Das Jodmethylderivat der Methylhexahydrocinchomeronsäure kann erhalten werden, wenn man von der Apophyllensäure ausgeht, indem man diese nach der Vorschrift von Königs und Wolff[1] reduciert, die Hexahydrosäure esterificiert und den Ester mit Jodmethyl behandelt. Es lassen aber die Ausbeuten zu wünschen übrig; das Ausgangsmaterial, das Cotarnin, ist ziemlich kostspielig, und die Reactionen, die vom Cotarnin bis zu dem gewünschten Jodmethylderivat führen, sind recht zahlreich.

Aus diesem Grunde habe ich versucht, ob es präparativ vortheilhaft wäre, von der relativ leicht zugänglichen Cinchomeronsäure auszugehen.

---

[1] Berl. Ber., *29*, 2192.

Gelegentlich dieser Untersuchungen, die, neben bemerkt, zu einem abschließenden Resultate bisher nicht geführt haben, habe ich einige Beobachtungen gemacht, die ich heute schon veröffentliche, weil durch einen Briefwechsel der Herren Professoren G. Goldschmiedt in Prag und Skraup mir bekannt wurde, dass Herr Kirpal theilweise zu demselben Ergebnisse gekommen ist wie ich und vor einigen Tagen eine Abhandlung hierüber zur Veröffentlichung vorgelegt hat.

Die Reinigung der Cinchomeronsäure lässt sich, wie im experimentellen Theile ausführlicher mitgetheilt steht, wesentlich vereinfachen.

Von den sauren Estern der Cinchomeronsäure ist bisher nur einer bekannt, der nach den Untersuchungen von Goldschmiedt und Strache[1] entsteht, wenn Cinchomeronsäureanhydrid in Methylalkohol gelöst wird.

Der bisher unbekannte zweite saure Ester entsteht, wie ich fand, bei partieller Verseifung des neutralen mit alkoholischer Kalilauge. Auch bei vorsichtiger Reaction wird ein Theil vollständig verseift und ein anderer Theil bleibt unverändert. Die Trennung des sauren Esters ist deshalb ziemlich umständlich, kann aber durch fractioniertes Fällen mit Äther endlich bewirkt werden. Der neue Ester schmilzt etwas niedriger wie der schon bekannte, nämlich bei 160°.

Die beiden Estersäuren sind außerdem durch ihre Krystallform, Löslichkeit, durch ihre Kupfersalze und ihre Jodmethylate als verschieden erkannt werden. Die schon länger bekannte soll α-, die neue β-Estersäure genannt werden.

Wird der α-Ester auf etwa 180° bis zur Gewichtsconstanz erhitzt, so ist in der entstandenen Schmelze freie Cinchomeronsäure und Apophyllensäure nachzuweisen.

Die Apophyllensäure entsteht aber auch aus dem α-Ester in geringer Menge, wenn derselbe mit Jodmethyl reagiert und aller Wahrscheinlichkeit nach, auch wenn ein bisher in reinem Zustande nicht isoliertes Additionsproduct von Cinchomeronsäureanhydrid und Jodmethyl aus Methylalkohol umkrystallisiert wird.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *10*, 156 (1889).

Die neu erhaltene β-Estersäure wird von mir noch weiter untersucht werden.

Darstellung der Cinchomeronsäure.

Bei der Gewinnung der Säure wurde im wesentlichen nach den Angaben von Weidel und Schmidt[1] verfahren. Die erhaltene Rohsäure wurde jedoch behufs Reinigung in das Chlorhydrat übergeführt und letzteres durch Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure gereinigt. Durch Zerlegung des Chlorhydrates mit viel Wasser wurde die reine Säure gewonnen. Dieselbe zeigte einen Schmelzpunkt von 258 bis 259°. Ausbeute an reiner Säure 23 % vom angewandten Chinin. Dieser Weg ist viel bequemer und rascher als die von Weidel und Schmidt empfohlene Reinigung durch das Kalksalz.

Das Anhydrid wurde nach den vorliegenden Angaben von Goldschmiedt und Strache[2] dargestellt. Es zeigte sich, dass das unbequeme Abdunsten des überschüssigen Essigsäureanhydrids über Kalk vermieden und ohne wesentlichen Verlust im Vacuum abdestilliert werden könne. Der Destillationsrückstand erstarrte im Vacuum über Kalk in Kürze, wurde aus Chloroform mehrmals umkrystallisiert und schmolz bei 78°. Ausbeute 80 Procent der verwendeten Säure.

Darstellung des Dimethylesters.

Dieser ist schon von Kirpal[3] durch Esterification der freien Säure mit Salzsäuregas dargestellt worden. Ich erhielt ihn aus dem sauren Ester, wie es für den Äthylester[4] angegeben ist. Zu dem Zwecke wurde die Säure (50 *g*) mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid bis zur Lösung erwärmt, der Überschuss des Lösungsmittels im Vacuum abdestilliert, die rückständige krystallinische Masse mit 200 *g* absolutem Methylalkohol übergossen. Unter Erwärmung trat theilweise Lösung ein. Der ungelöste Theil, dessen Schmelzpunkt bei 172° lag, erwies sich als Monomethylester. Beim Umkrystallisieren aus

---

[1] Berl. Ber., *12*, 1146.

[2] Monatshefte für Chemie, *10*, 156 (1889); ebenda, *11*, 134 (1890).

[3] Kirpal, Monatshefte für Chemie, *20*, 766 (1899).

[4] Blumenfeld, Monatshefte für Chemie, *16*, 693 (1895).

heißem Wasser schieden sich beim Erkalten weiße Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt anfangs auf 176° gestiegen war, nach zweimaligem Umkrystallisieren aber wieder auf 172 bis 173° fiel und dann constant blieb. Mit Wasser und wenig Ammoniak in Lösung gebracht und dann heiß mit Kupferacetatlösung versetzt, schied sich ein prächtig violett gefärbtes Salz aus. Es wurde mit kaltem Wasser, in dem es sich fast gar nicht löst, gewaschen und bei 100° getrocknet.

0·2545 *g* hinterließen 0·0470 *g* CuO.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\left[C_5H_3N\begin{smallmatrix}COOCH_3\\COO\end{smallmatrix}\right]_2Cu$	Gefunden
Cu	14·94	14·73

Unter dem Mikroskope bildet das Salz große Tafeln. Der übrige Theil des Kupfersalzes wurde in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Kupfersulfid gab concentriert eine Krystallisation, die bei 174° schmolz und im Ansehen mit der ursprünglichen gleich war.

0·1215 *g*, bei 105° getrocknet, gaben 0·234 *g* CO_2 und 0·0432 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_3N\begin{smallmatrix}COOCH_3\\COOH\end{smallmatrix}$	Gefunden
C	53·03	52·44
H	3·86	3·95

Das erwähnte Kupfersalz weicht in seinem Ansehen von den vorliegenden Angaben ganz wesentlich ab. Kirpal gibt an, dass Cinchomeronsäuremethylester mit Kupfersulfat einen lichtblauen, mit Kupferacetat einen blaugrünen Niederschlag liefert. Letzteres kann allerdings besonders in der Kälte vorübergehend eintreten, aber schon nach sehr kurzem Erwärmen und auch nach einigem Stehen in der Kälte erfolgt die Umwandlung in das grobkrystallinische, prächtig violette Salz, welches dem picolinsauren Kupfer ähnlich, aber mehr noch violett gefärbt aussieht.

Die beim Behandeln des Anhydrides mit Methylalkohol erhaltene Lösung wurde in der Siedehitze mit Salzsäuregas behandelt. Nach einer Viertelstunde schied sich eine reichliche Menge eines fast ungefärbten, krystallinischen Körpers ab. Dieser ist in Wasser und Methylalkohol leicht löslich. Beim Verdunsten dieser Lösungen fällt eine chlorfreie Substanz vom Schmelzpunkte 174°, demnach Monomethylester aus. Die methylalkoholische Lösung, mit Salzsäuregas gesättigt, lässt aber die ursprüngliche Fällung wieder unverändert ausfallen. Dieses Verhalten lässt sich vorheilhaft zur Reinigung des Körpers benützen. Derselbe ist chlorhältig und schmilzt bei 185° nach vorherigem Sintern. Die Elementaranalyse des bei 105° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

0·2230 *g* gaben 0·3611 *g* CO_2 und 0·074 *g* H_2O.
0·2090 *g* gaben 0·136 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_3NCOOCH_3$ COOH.HCl	Gefunden
C	44·24	44·2
H	3·69	3·61
Cl	16·30	16·10

Unter dem Mikroskope sieht man walzenförmige kurze Prismen.

Das Chlorhydrat, mit NaOH vorsichtig zersetzt, lieferte den Ester vom Schmelzpunkte 174° und dieser das schon beschriebene charakteristische Kupfersalz.

0·2230 *g* gaben 0·0415 *g* CuO.

In 100 Theilen:

Berechnet	Gefunden
14·94	14·94

Wird aber die methylalkoholische Lösung des Monomethylesters in der Siedehitze mit Salzsäuregas bis zur Lösung des anfänglich ausfallenden Chlorhydrates behandelt, die erhaltene Flüssigkeit noch durch eine Stunde im Sieden erhalten, so erhält man den Dimethylester. Zu seiner Isolierung wird

der Methylalkohol im Vacuum abdestilliert, der verbleibende Rückstand mit Natriumbicarbonat neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des getrockneten Äthers erhaltene Sirup wurde im Vacuum destilliert. Unter mäßiger Zersetzung gieng die Hauptmenge bei 169 bis 171° über, bei einem Drucke von 28 *mm*. Der so erhaltene Ester bildet eine hellgelbe ölige Flüssigkeit. Ausbeute 70% der verwendeten Cinchomeronsäure.

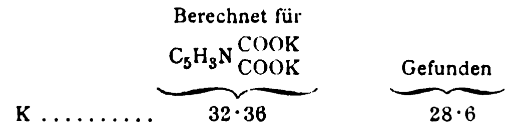
Bei anderen Darstellungen trat jedoch bei der Destillation totale Zersetzung ein. In der Retorte hinterblieb poröse Kohle, und es destillierte wenig von stark nach Pyridin riechender Flüssigkeit über.

Darstellung des isomeren β-Esters.

5 *g*. des im Vacuum destillierten neutralen Esters wurden mit der für die Abspaltung einer Methylgruppe berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge in der Kälte vermischt. Nach mehrstündigem Stehen schied sich eine geringe Menge eines krystallinischen Körpers ab. Bei der von diesem Körper ausgeführten Kaliumbestimmung wurde erhalten aus:

0·1824 *g*, bei 105° getrocknet, 0·1167 *g* K_2SO_4.

In 100 Theilen:



	Berechnet für $C_5H_3N\begin{matrix}COOK\\COOK\end{matrix}$	Gefunden
K	32·36	28·6

Es war also cinchomeronsaures Kali entstanden.

Die von den Krystallen abgesaugte Lösung wurde mit Äther gefällt, die Fällung in Methylalkohol gelöst und neuerlich mit Äther gefällt. Die Kaliumbestimmung stimmte jetzt annähernd für das Salz des sauern Methylesters.

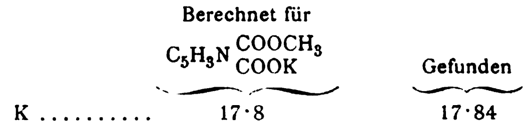
	Berechnet	Gefunden
K	17·80	22·40

Die Substanz wurde nun neuerlich in Methylalkohol gelöst und einer fractionellen Fällung mit Äther unterzogen. Es fiel schließlich aus den leichtlöslichsten Theilen ein öliger Körper

aus, der nach eintägigem Stehen zu schön ausgebildeten Tafeln erstarrte. Nach eintägigem Trocknen im Vacuum und dann bei 110° gab die Kaliumbestimmung gut stimmende Zahlen.

0·1928 *g* hinterließen 0·0767 *g* K_2SO_4.

In 100 Theilen:

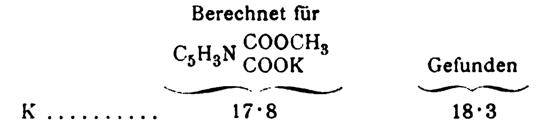


	Berechnet für $C_5H_3N\begin{matrix}COOCH_3\\COOK\end{matrix}$	Gefunden
K	17·8	17·84

Bei einer neuerlichen Darstellung (die erste lieferte nur das zur Analyse nöthige Material) wurde von der Reinigung des neutralen Esters durch Destillation im Vacuum abgesehen und dieser vom Äther durch Erwärmen im Wasserbade getrennt. 21 *g* dieses Rückstandes mit 80 cm^3 einer methylalkoholischen Kalilauge von der Normalität 1·36 versetzt, über Nacht stehen gelassen und dann wie vorbeschrieben verarbeitet, gaben schließlich etwa 6 bis 7 *g* des Kalisalzes.

0·2542 *g* gaben 0·1042 *g* K_2SO_4.

In 100 Theilen:



	Berechnet für $C_5H_3N\begin{matrix}COOCH_3\\COOK\end{matrix}$	Gefunden
K	17·8	18·3

Dieses wurde mit der berechneten Menge zweifachnormaler Schwefelsäure übergossen. Für einen Augenblick trat Lösung ein, dann erfolgte eine reichliche Ausscheidung von einem weißen Pulver, so dass die Flüssigkeit fast zum Gestehen kam. Nach dem Absaugen wurde so lange aus Methylalkohol umkrystallisiert, bis sich der Körper ohne Rückstand in Methylalkohol löste, und am Platinbleche vollkommen verbrannte. Die Substanz zeigte nun einen Schmelzpunkt von 166°, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren auf 160° sank, woselbst er unverändert blieb. Über seinen Schmelzpunkt erhitzt trat bei 175° Zersetzung ein.

I. 0·1298 *g* (bei 110° getrocknet) gaben 0·2515 *g* CO_2 und 0·0515 *g* H_2O.
II. 0·1508 *g* (bei 110° getrocknet) gaben 0·2923 *g* CO_2 und 0·0513 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_3N\begin{matrix}COOCH_3\\COOH\end{matrix}$	Gefunden I	Gefunden II
C	53·03	52·85	52·86
H	3·86	4·3	3·78

Aus einem zurückbehaltenen Theile des Kalisalzes wurde durch Versetzen seiner concentrierten Lösung mit Kupferacetat ein hellblaues Kupfersalz erhalten, welches auch nach langem Stehen und beim Erwärmen seine Farbe nicht ändert, unter dem Mikroskope sehr kleinkrystallinisch erscheint und in Wasser merklich leichter löslich ist wie das vorerwähnte violette des α-Esters.

0·1450 *g* lieferten 0·2398 *g* CO_2 und 0·0391 *g* H_2O.
0·1188 *g* gaben 0·0221 *g* CuO.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\left[C_5H_3N\begin{matrix}COOCH_3\\COO\end{matrix}\right]_2Cu$	Gefunden
C	45·37	45·1
H	2·83	2·99
Cu	14·94	14·90

Der durch partielle Verseifung erhaltene Ester ist somit verschieden von dem schon bekannten. Er soll als β-Verbindung bezeichnet werden. Er zeigt geringes Krystallisationsvermögen und lässt auch unter dem Mikroskope nur kleine undeutliche Kryställchen erkennen.

Zur weiteren Charakterisierung der beiden isomeren Ester wurden aus ihnen die Jodmethyladditionsproducte dargestellt.

Jodmethylverbindung des α-Esters.

Gleiche Gewichtstheile Ester und Jodmethyl wurden in Methylalkohol gelöst und im Einschmelzrohre durch eine Stunde bei 100° erhalten. Die erhaltene braun gefärbte Lösung wurde erst an der Luft, dann im Vacuum verdunstet. Es schied sich hiebei eine kleine Menge eines Körpers ab, der nach dem Absaugen und Waschen mit Methylalkohol sich als ungefärbt

und jodfrei erwies. Der Schmelzpunkt blieb auch nach dem Umkrystallisieren aus Wasser constant bei 228 bis 229°.

Die von diesem Körper ausgeführte Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

0·1311 *g* gaben 0·2537 *g* CO_2 und 0·0472 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

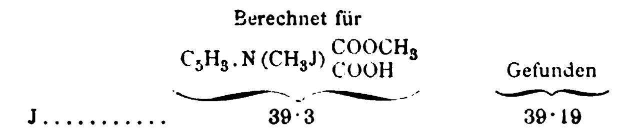
	Berechnet für $C_5H_3N(CH_3)(COO)_2H$	Gefunden
C	53·03	52·98
H	3·86	3·99

Die Substanz, welche dieselbe Zusammensetzung hat wie der saure Ester, ist zweifellos Apophyllensäure, wie später noch besprochen wird.

Der Mangel an Substanz schloss eine weitere Untersuchung aus. Das methylalkoholische Filtrat dieser Krystallisation schied, mit Äther vermischt, einen dicken gelbbraunen Sirup ab, der nach abermaligem Lösen in Methylalkohol und Fällen mit Äther aber krystallinisch erstarrte. Der erhaltene Körper wurde mit Äther gewaschen, im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und lieferte bei der Jodbestimmung folgende Zahlen:

0·1568 *g* gaben 0·1132 *g* AgJ.

In 100 Theilen:



	Berechnet für $C_5H_3.N(CH_3J)\begin{matrix}COOCH_3\\COOH\end{matrix}$	Gefunden
J	39·3	39·19

Das Jodmethylat löst sich, einmal krystallisiert erhalten, in Wasser nur langsam, in Methylalkohol selbst beim Erwärmen nur schwer; es bildet unter dem Mikroskope warzige, undeutlich krystallinische Körner und schmilzt bei 223 bis 224°.

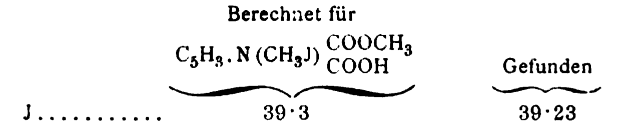
Jodmethylverbindung des β-Esters.

Die Darstellung wurde in derselben Weise vorgenommen wie beim isomeren Ester. Die erhaltene Lösung ließ beim freiwilligen Verdunsten eine beträchtliche Menge von gelben

sternförmig vereinigten Nädelchen auskrystallisieren. Die mit dem im Vacuum getrockneten Körper vorgenommene Jodbestimmung ergab Folgendes:

0·1535 *g* lieferte 0·1108 *g* AgJ.

In 100 Theilen:



	Berechnet für $C_5H_3.N(CH_3J)\genfrac{}{}{0pt}{}{COOCH_3}{COOH}$	Gefunden
J...........	39·3	39·23

Die Verbindung löst sich sowohl in Wasser, wie in Methylalkohol ziemlich leicht, in letzterem namentlich beim Erwärmen und krystallisiert aus dieser Lösung beim Verdunsten in den schon erwähnten feinen Nadeln wieder aus. Der Schmelzpunkt der rohen Substanz stieg beim Umkrystallisieren von 161° auf 188°, wo er constant blieb. Bei der Darstellung dieses Jodmethylates wurde das Auftreten einer jodfreien Krystallisation (Apophyllensäure), wie sie beim α-Ester entsteht, nicht beobachtet.

Verhalten des α-Esters beim Erhitzen.

5 *g* Ester wurden im Ölbade auf 180° erhitzt. Es begann gleich nach dem Schmelzen ziemlich lebhafte Gasentwicklung, und wurde das entwickelte Gas durch vorgelegtes Kalkwasser als Kohlensäure erkannt. Die Gasentwicklung hörte nach etwa einer halben Stunde auf, der Gewichtsverlust betrug dann 0·1475 *g*, also nicht ganz 3%, während für die Abspaltung eines Moleculs CO_2 sich 24% berechnen. An dem oberen Theile des Kolbens hatte sich eine geringe Menge eines weißen krystallinischen Sublimates angesetzt. Der Kolbeninhalt wurde mit heißem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und eingedunstet. Die hiebei verbleibende weiße krystallinische Masse schmolz bei 220° und gab beim Behandeln mit kochendem Wasser drei verschiedene Fractionen. Die erste, in Wasser löslichste, bildet feine Nädelchen; beim Umkrystallisieren stieg der anfängliche Schmelzpunkt von 224° endlich auf 232°. Die zweite, in Wasser erst beim Erwärmen lösliche Fraction erhöhte ihren Schmelzpunkt von 229° auf 235°. Die

dritte endlich löst sich in Wasser erst beim anhaltenden Kochen und stieg ihr Schmelzpunkt von 237° auf 243°.

Dritte Fraction. 0·1315 *g* gaben 0·2425 *g* CO_2 und 0·0373 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_3N(COOH)_2$	Gefunden
C	50·3	50·3
H	3·00	3·15

Aus der Analyse, der schweren Löslichkeit in heißem Wasser, sowie dem hohen Schmelzpunkte ergibt sich, dass Cinchomeronsäure vorliegt. Die in Wasser löslichste Partie wurde bis zum constanten Schmelzpunkte von 232° umkrystallisiert und gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0·1121 *g* gaben 0·2177 *g* CO_2 und 0·0393 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_3N(CH_3)(COO)_2H$	Gefunden
C	53·03	52·96
H	3·86	3·89

Bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel zeigte sich, dass die Substanz methoxylfrei ist, die Herzig-Meyer'sche Methylbestimmung gab für 1 CH_3 stimmende Werte.

0·1535 *g* gaben 0·1966 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_3.N(CH_3)(COO)_2H$	Gefunden
CH_3	8·29	8·18

Es liegt somit Apophyllensäure vor. Der Schmelzpunkt dieser wurde allerdings viel niedriger gefunden, als in der Literatur angegeben ist (241 bis 243°). Ich habe aber bei Apophyllensäure, die aus Cotarnin dargestellt war, auch durch oftmaliges Umkrystallisieren den Schmelzpunkt über 229° nicht gebracht. Krystallform und Löslichkeit beider Präparate zeigten keinerlei Unterschied.

Es ist schon früher bemerkt worden, dass Apophyllensäure gelegentlich der Darstellung des Jodmethylates aus dem α-Ester entsteht.

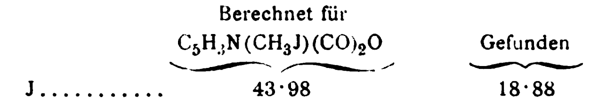
Sie scheint noch in anderer Art aus Cinchomeronsäure zu entstehen.

Es wurde gelegentlich untersucht, ob Cinchomeronsäureanhydrid ein Jodmethylat liefert, und dieses bei der Reduction in Methylhexahydrocinchomeronsäure übergeht.

1 *g* Cinchomeronsäureanhydrid wurde mit dem gleichen Gewichte Jodmethyl und wenig Chloroform im Einschmelzrohre durch eine Stunde auf 100° erhitzt. Dabei schied sich ein braunrother Körper an den Wänden des Rohres ab. Derselbe löste sich weder in Äther, noch in Chloroform, leicht jedoch unter Zersetzung in Wasser. Die Flüssigkeit im Einschmelzrohre enthielt noch viel unverändertes Anhydrid. Da ein Reinigungsverfahren nicht aufgefunden wurde, musste der mit Chloroform gewaschene Körper ohneweiters analysiert werden.

0·178 *g*, im Vacuum getrocknet, lieferten 0·062 *g* AgJ.

In 100 Theilen:



	Berechnet für $C_5H_3N(CH_3J)(CO)_2O$	Gefunden
J	43·98	18·88

Das angestrebte Jodmethylat liegt demnach nicht oder sehr verunreinigt vor.

Ein Theil des rothbraunen Reactionsproductes wurde mit absolutem Methylalkohol bis zur Lösung erwärmt, filtriert und im Vacuum über Paraffin verdunstet. Es hinterblieb ein weißer, in $CHCl_3$ unlöslicher, jodfreier Körper mit dem Schmelzpunkte 228°. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schmolz dieser Körper bei 229°. Zur weiteren Untersuchung fehlte es an Material. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass auch hier Apophyllensäure vorgelegen ist.

Über die Elektrolyse des Brechweinsteins

von

Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem chemischen Laboratorium der Landes-Oberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Februar 1902.)

Im Jahre 1845 erschien eine Abhandlung von R. F. Marchand,[1] worin derselbe mittheilt, dass er bei der Elektrolyse einer kaltgesättigten Brechweinsteinlösung an der Anode ein Oxyd des Antimons von der Zusammensetzung Sb_3O_2 erhalten habe.

Einige Jahre später theilte R. Böttger[2] mit, dass Marchand's Beobachtung falsch sei, indem sich bei der Elektrolyse des Brechweinsteins reines Antimon, und zwar an der Kathode abscheide, während die Anode erst bei sehr langer Dauer der Stromwirkung einen ganz schwachen, weißen Belag zeige, der vermuthlich Antimonsäure sei.

Ich habe bei der Durchsicht der Literatur nur gelegentlich von Arbeiten[3] über die elektrolytische Antimonbestimmung einige Notizen über die Zersetzung von Brechweinsteinlösungen durch den elektrischen Strom gefunden, worin ebenfalls Böttger's Ansicht getheilt wird, dass reines Antimon abgeschieden werde. Nachdem bei der elektrolytischen Bestimmung des Antimons aber unter ganz anderen Versuchsbedingungen gearbeitet wird, als dies bei Marchand's Versuch der Fall war, so unternahm ich es, die Zersetzung von

[1] Journal für prakt. Chemie, *34*, 381.

[2] Journal für prakt. Chemie, *68*, 372.

[3] J. Luckow, Zeitschrift für analyt. Chemie, XIX, 14.

Brechweinsteinlösungen durch verhältnismäßig starke Ströme nochmals zu prüfen, umsomehr, als es mir unwahrscheinlich schien, dass ein Chemiker von der Bedeutung Marchand's in reinem Antimon eine so beträchtliche Sauerstoffmenge hätte auffinden können.

Dass in Bezug auf Anode und Kathode eine Verwechslung von Seite Marchand's stattfand, war schon von Böttger ausgesprochen worden und war auch begreiflicherweise der Fall.

Die Durchführung der Versuche geschah in der Weise, dass in ein Becherglas, in dem sich die Brechweinsteinlösung befand, zwei Platinplatten eingetaucht wurden, die mit den Polen einer Chromsäurebatterie in Verbindung standen. Um Erwärmung hintanzuhalten, wurde das Zersetzungsgefäß durch kaltes Wasser gekühlt. Das Antimon schied sich in Form eines schwarzen Pulvers aus, das sich größtentheils vom Platin loslöste und zu Boden fiel. Bei längerer Dauer der Stromwirkung konnte überdies die Ausscheidung eines krystallinischen Pulvers bemerkt werden, das sich bei der Untersuchung als Weinstein erwies. Das ausgeschiedene Antimon wurde auf der Saugpumpe filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Bei Ausscheidung größerer Weinsteinmengen ist es vortheilhafter, das Antimon in einem Stöpselcylinder mit kaltem Wasser auszuschütteln; es gehen dabei zwar auch Spuren von Antimonoxyd in Lösung, doch ist letzteres in kaltem Wasser so schwer löslich, dass dies ohne Einfluss auf das Resultat ist. In einem Falle wurde auch — wie dies Marchand that — mit heißem Wasser gewaschen, doch schien dies nicht ohne Einfluss auf das fein vertheilte Antimon zu sein, so dass es in anderen Fällen unterlassen wurde.

Das gut abgesaugte Antimonpulver lässt unter dem Vergrößerungsglase feine weiße Pünktchen erkennen, ist also nicht homogen. Es muss sofort ins Vacuum über Schwefelsäure gebracht werden, da Luft bei Gegenwart von Feuchtigkeit eine schwache Oxydation bewirkt. Es konnte nachgewiesen werden, dass durch zweitägiges Liegen des mehrmals befeuchteten Antimonpulvers ein Procent Sauerstoff aufgenommen wurde.

Das trockene Antimonpulver gibt an Weinsäure Antimonoxyd ab, doch kann auf diese Weise der Oxydgehalt nicht bestimmt werden, da das fein vertheilte Antimon sich selbst etwas in Weinsäure zu lösen scheint; wenigstens konnten selbst durch oftmalige Extraction mit Weinsäure keine antimonfreien Lösungen erhalten werden.

Die Antimonbestimmung geschah in der Weise, dass das bei 160° im Kohlendioxydstrome getrocknete Antimonpulver in einem Porzellanschiffchen im Kohlendioxydstrome geglüht wurde. Hiebei bemerkte man, dass neben geschmolzenem Antimon sich auch Antimonoxyd abschied, das theilweise sublimierte, theilweise in geschmolzenem Zustande das Antimon bedeckte; durch Schiefstellen des Rohres und längeres Erhitzen gelingt es, das ganze Antimon zu einem Regulus zu vereinigen und vom Antimonoxyde zu trennen. Geringe Reste von Antimonoxyd, die manchmal beim Antimon bleiben, können übrigens nach dem Erkalten leicht entfernt werden.

Zur Controle der Methode wurde einmal der Sauerstoffgehalt direct durch Glühen im Wasserstoffstrome bestimmt; die Übereinstimmung der Resultate war eine gute.

Die Sauerstoffmenge des sowohl aus Kalium-, als auch Natriumbrechweinsteinlösung bei verschiedenen Concentrationen und Stromstärken gefällten Antimons war keine constante, immerhin waren aber die Abweichungen nicht sehr groß. Man könnte deshalb geneigt sein, thatsächlich mit Marchand die Existenz eines Antimonsuboxydes anzunehmen. Marchand hatte auf Grund seiner Untersuchung — er fand bedeutend mehr Sauerstoff als ich — diesem Oxyde die Formel Sb_3O_2 beigelegt, während meine Analysenresultate auf Sb_4O stimmen würden. Ich bin aber trotzdem der Ansicht, dass bloß eine Mischung von Antimonoxyd mit Antimon vorliegt, und zwar aus folgenden Gründen:

Erstens sind die Abweichungen meiner Zahlen doch zu groß, um auf Analysenfehler zurückzuführen zu sein, umsomehr, als ich die Fehlerquellen besonders feststellte und meine Zahlen von denen Marchand's erheblich abwichen. Anderseits machte das gefällte Antimon durchaus keinen homogenen Eindruck, und gibt es schon an kaltes Wasser Spuren von

Antimonoxyd ab. Um noch nähere Aufklärung zu erhalten, wurde schließlich die Elektrolyse im gewöhnlichen Hofmann-schen Wasserzersetzungsapparate vorgenommen. Ich erhielt hiebei an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff, und zwar doppelt so viel Sauerstoff als Wasserstoff. Das über der Kathode befindliche Glasrohr beschlug sich bei längerem Stehen mit einer weißen Schichte, die in Weinsäure löslich war und mit Schwefelwasserstoff Antimontrisulfid lieferte. Es konnte also hier die Abscheidung des Antimontrioxydes, und zwar getrennt von der des Antimons, direct wahrgenommen werden.

Es wäre somit das Antimonsuboxyd vorläufig aus der Literatur zu streichen, denn alle angeblichen Antimonsuboxyde haben sich bisher als Gemische von Antimon mit Antimontrioxyd erwiesen.

Die geringen Mengen an Antimontrioxyd, die bei der Elektrolyse des Brechweinsteins entstehen, dürften ihre Bildung der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Brechweinstein verdanken, indem das an der Kathode neben Antimon abgeschiedene Kalium in Kaliumhydroxyd übergeht, das zwar zum größten Theile mit der an der Anode entstehenden Weinsäure zu Weinstein[1] sich umsetzt, zum geringen Theile aber auch auf unzersetzte Brechweinsteinlösung unter Abscheidung von Antimonoxyd einwirkt.

Die Elektrolyse des Brechweinsteins ließe sich dann durch folgendes Schema darstellen:

$$K(SbO).C_4H_4O_6.$$

Kathode.	Anode.
1. K, Sb.	1. O, $C_4H_4O_6$.
2. $K+H_2O = KOH+\mathbf{H}$.	2.[2] $C_4H_4O_6+KOH =$
	$= C_4H_5KO_6+\mathbf{O}$.

[1] Bei der Elektrolyse von secundärem Kaliumtartrat entsteht ebenfalls Weinstein (v. Miller und Hofer, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *27*, 468).

[2] Ich habe hier der Einfachheit halber gleich das Ion $C_4H_4O_6$ auf das Kaliumhydroxyd einwirken lassen, was natürlich nicht den thatsächlichen Verlauf des Processes wiedergibt.

Hieraus erklärt sich auch, warum doppelt so viel Sauerstoff als Wasserstoff auftritt.

Experimentelle Belege.

1. Kalt gesättigte Kaliumbrechweinsteinlösung wurde mit acht frisch gefüllten Chromsäureelementen durch zwei Stunden elektrolysiert; von einer genauen Messung der Stromstärke wurde abgesehen, da hiezu geeignete Instrumente nicht zur Verfügung standen. Es fand reichliche Ausscheidung von pulverförmigem Antimon und von farblosen Krystallen statt. Letztere wurden vorerst mechanisch vom Antimon getrennt und aus heißem Wasser umkrystallisiert; sie zeigten die Reactionen des Weinsteins.

0·9251 *g* verbrauchten nach dem Glühen 5 cm^3 Normalsäure, entsprechend 0·9400 *g* Weinstein.

0·6612 *g* brauchten zur Neutralisation 37·3 cm^3 Kalilauge (1 cm^3 = 0·0053127 *g* KOH) entsprechend 0·6652 *g* Weinstein.

Das Salz war also reiner Weinstein.

Das Antimonpulver wurde nach Entfernung des Weinsteins durch Ausschütteln mit kaltem Wasser und sorgfältiges Absaugen und Trocknen (0·8029 *g* exsiccatortrockenes Pulver verlor bei 160° im Kohlendioxydstrome 0·007 *g* Wasser) im Kohlensäurestrome geglüht.

Hiebei gaben 0·7959 *g* Antimonpulver 0·6437 *g* Antimonmetall und 0·1522 *g* Antimonoxyd (aus der Differenz bestimmt).

In 100 Theilen:

Antimon	96·81
Sauerstoff	3·19.

2. Kalt gesättigte Kaliumbrechweinsteinlösung wurde mit 14 Chromsäureelementen elektrolysiert (Elemente schon einige Stunden benützt!). Das Antimonpulver wurde diesmal mit heißem Wasser einigemal auf der Pumpe ausgewaschen und sofort im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·7398 bei 160° im Kohlendioxydstrome getrocknetes Antimonpulver lieferte beim Glühen im Kohlendioxydstrome 0·5055 *g* Antimonmetall und 0·2343 *g* Antimonoxyd.

In 100 Theilen:

Antimon ....94·73
Sauerstoff .... 5·27.

0·5509 *g* wie früher getrocknetes Antimonpulver gaben beim Glühen im Wasserstoffstrome 0·0346 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

Sauerstoff ....5·38.

3. Zu diesem Versuche, sowie zu dem folgenden wurde Natriumbrechweinsteinlösung benützt. Da der Natriumbrechweinstein nicht krystallisiert erhalten werden konnte, wurde das beim Kochen von 42 *g* Antimonoxyd und 50 *g* primärem Natriumtartrat und darauffolgendes Eindampfen erhaltene amorphe Product in 100 cm^3 Wasser gelöst und hievon je 10 cm^3 auf 100 cm^3 verdünnt. Bei Versuch 3 wurden acht frisch gefüllte Chromsäureelemente benützt; Versuchsdauer 2 Stunden.

Da sich hier kein schwer lösliches Nebenproduct ausschied, konnte das Auswaschen rascher durchgeführt werden.

0·9404 *g* bei 160° getrocknetes Antimonpulver lieferten 0·71822 *g* Antimon und 0·2222 *g* Antimonoxyd.

In 100 Theilen:

Antimon ....96·54
Sauerstoff .... 3·46.

Um de Einwirkung von Feuchtigkeit und Luft kennen zu lernen, wurde ein Theil des Pulvers mehrmals mit Wasser befeuchtet an der Luft 2 Tage liegen gelassen.

Nun gaben 0·8624 *g* getrocknetes Pulver 0·6242 *g* Antimon und 0·2382 *g* Antimonoxyd.

In 100 Theilen:

Antimon............95·40
Sauerstoff .... 4·60.

4. Natriumbrechweinsteinlösung wie in 3, acht bereits 2 Stunden gebrauchte Chromsäureelemente; das Antimonpulver wurde auch mit Alkohol gewaschen:

1·015 *g* bei 160° getrocknetes Antimonpulver gaben 0·8380 *g* Antimon und 0·1770 *g* Antimonoxyd.

In 100 Theilen:

Antimon............97·09
Sauerstoff .... 2·91.

V. SITZUNG VOM 13. FEBRUAR 1902.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 110, Abth. I, Heft V bis VII (Mai bis Juli 1901). — Abth. III, Heft I bis VII (Jänner bis Juli 1901).

Das Curatorium der Schwestern Fröhlich-Stiftung zur Unterstützung bedürftiger und hervorragender schaffender Talente auf dem Gebiete der Kunst, Literatur und Wissenschaft übermittelt die diesjährige Kundmachung über die Verleihung von Stipendien und Pensionen aus dieser Stiftung.

Der Secretär, Hofrath V. v. Lang, bringt folgende Dankschreiben zur Kenntnis:

I. Von Dr. Josef Wiesel in Wien für eine Subvention behufs Studiums der Physiologie der Suprarenalkörper an der k. k. zoologischen Station in Triest;

II. von Dr. Otto v. Fürth in Straßburg für eine Subvention zur Fortsetzung seiner Untersuchungen über den blutdrucksteigernden Bestandtheil der Nebennieren;

III. von Prof. C. Doelter in Graz für eine Subvention zur Bearbeitung und Neuherausgabe einer Karte des Monzonigebietes;

IV. von Dr. Franz Schaffer für eine Subvention behufs einer geologischen Forschungsreise in den Balkan.

Das w. M. Hofrath Zd. H. Skraup legt eine von ihm in Gemeinschaft mit phil. cand. G. Piccoli ausgeführte Untersuchung vor, betitelt: »Neue Beiträge für die Hofmann-sche Reaction«.

Das w. M. Hofrath Sigm. Exner legt eine vorläufige Mittheilung von Prof. Dr. Egon R. v. Oppolzer vor, mit dem Titel: »Zur Farbentheorie Youngs's«.

Prof. Dr. Rud. Wegscheider überreicht drei von ihm verfasste Abhandlungen:

I. »Über den Einfluss der Constitution auf die Affinitätsconstanten organischer Säuren«.

II. »Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. IV. Abhandlung: Über die Leitfähigkeit einiger Säuren und Estersäuren«.

III. »Dasselbe, V. Abhandlung: Über die Constitution einiger Estersäuren«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Astronomisch-meteorologisches Observatorium in Triest: Astronomisch-nautische Ephemeriden, herausgegeben von Dr. Friedrich Bidschof, XVI. und XVII. Band (1901 und 1902).

Blaise, F. E., Dr., À travers la matière et l'énergie. Paris. Groß-8°.

K. k. Österreichisches General-Commissariat der Weltausstellung in Paris 1900: Beiträge Österreichs zu den Fortschritten im XIX. Jahrhunderte. Redigiert von Reg.-Rath J. Wottiz. Band I bis IV. Wien 1902. 8°.

— Participation de l'Autriche aux progrès accomplis au XIXme siècle, I—IV. Rédigé par J. Wottiz. Vienne, 1902. 8°.

K. k. Statthalterei von Böhmen: Studienstiftungen in Böhmen, Band IX. Prag, 1901. 4°.

Über den Einfluss der Constitution auf die Affinitätsconstanten organischer Säuren

von

Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Februar 1902.)

In seiner grundlegenden Arbeit über die Affinitätsgrößen organischer Säuren[1] hat Ostwald gezeigt, dass der Einfluss der Constitution in der Weise dargestellt werden kann, dass durch gleichartige Substitution die Affinitätsconstanten um einen (mehr oder weniger constanten) Factor geändert werden.[2] Der Wert der Factoren hängt außer von der Natur der Substituenten auch in hohem Grade von ihrer Stellung zu der beeinflussten Gruppe ab.[3] Zwei nebeneinander stattfindende Substitutionen beeinflussen sich gegenseitig; insbesondere beeinträchtigen sich zwei gleichartige Substitutionen in der Regel etwas.[4] Größere Abweichungen der Factoren von den Normalwerten kommen insbesondere bei wiederholter Substitution in benachbarter Stellung, z. B. bei doppelter Orthosubstitution in aromatischen Verbindungen vor.[5]

Ein weiterer Ausbau dieser Beziehungen hat nur in geringem Maße stattgefunden. Einen Vergleich berechneter und gefundener Werte der Affinitätsconstanten einiger substituierter Benzoesäuren hat Bethmann[6] gegeben. Eine

---

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 170, 241, 369 (1889).

[2] Ebendort, S. 415.

[3] Ebendort, S. 175.

[4] Ebendort, S. 177, 192, 248, 251.

[5] Ebendort, S. 250, 257, 260, 269, 378.

[6] Zeitschr. für physik. Chemie, *5*, 394 (1890).

umfassendere Prüfung dieser Beziehungen an substituierten Benzoesäuren haben in der letzten Zeit Holleman und B. R. de Bruyn [1] vorgenommen. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass beträchtliche Abweichungen zwischen gefundenen und berechneten Werten bei Disubstitutionsproducten vorkommen, wenn die Stellung der drei Gruppen eine benachbarte (1 : 2 : 3 oder 1 : 2 : 6, Carboxyl in 1) ist. Bei der Stellung 1 : 2 : 3 tritt aber nicht immer eine stärkere Abweichung auf; Abweichungen treten auf, wenn sich in 2 eine Nitrogruppe, aber nicht, wenn sich in 2 Chlor, Brom oder Hydroxyl befindet.

Messungen, welche ich über die Leitfähigkeit von zweibasischen Säuren und Estersäuren angestellt habe,[2] boten mir im Vereine mit dem von anderen Beobachtern beigebrachten Material Veranlassung, mich ebenfalls mit diesen Beziehungen zu beschäftigen. Einerseits tritt die Frage auf, wie alkyliertes Carboxyl als Substituent wirkt. Anderseits lassen sich die Beziehungen zwischen den Affinitätsconstanten der zweibasischen Säuren und ihrer Estersäuren, mit denen ich mich bereits früher beschäftigt habe,[3] verwerten, um der Frage näher zu treten, wie die Affinitätsconstanten mehrbasischer Säuren theoretisch berechnet werden können.

Bei den letzterwähnten Erörterungen müssen die den einzelnen Substituenten zukommenden Factoren benützt werden. Eine übersichtliche Zusammenstellung derselben ist bisher nicht gegeben worden. Die im folgenden Abschnitte gegebene Tabelle sucht diesem Mangel abzuhelfen. Die Werte gelten für die Beeinflussung der Affinitätsconstanten der Carboxylgruppen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass für die Beeinflussung anderer, Wasserstoffionen abspaltender Gruppen (SO_3H, COSH, OH u. s. w.) andere Werte gelten. Für Hydroxyl als dissociationsfähige Gruppe ist bereits von Bader [4] gezeigt worden, dass für Substituenten andere Factoren gelten als bei Carbonsäuren.

---

[1] Rec. trav. chim., *20*, 360 (1901).

[2] Monatshefte für Chemie, *23* (1902), (im Druck).

[3] Monatshefte für Chemie, *16*, 153 (1895); siehe auch *23* (1902).

[4] Zeitschr. für physik. Chemie, *6*, 296, 297 (1890); vergl. auch Hantzsch, Ber. der Deutschen chem. Ges., *32*, 3071 (1899).

Factoren für den Einfluss der Substitution auf die Affinitätsconstanten von Carbonsäuren.

Ich bezeichne den Factor, mit dem die Affinitätsconstante einer Carbonsäure zu multiplicieren ist, wenn die Gruppe M an Stelle eines an das Kohlenstoffskelet gebundenen Wasserstoffes in der Stellung α eintritt, mit $f(M, \alpha)$.

Dabei beschränke ich mich auf gesättigte Säuren der Fettreihe und aromatische Säuren, da bei ungesättigten Säuren (infolge des Auftretens von Stereoisomerie) und Pyridinderivaten die Verhältnisse erheblich verwickelter zu sein scheinen. Auch kommt in Betracht, dass die Doppelbindung wie ein negativer Substituent wirkt.[1] Es liegt also bei substituierten ungesättigten Säuren ein Fall vor, der vermuthlich der doppelten Substitution an die Seite zu stellen ist.

Eine Berechnung, welche von der nackten Kohlenstoffkette ausgeht und sowohl den Einfluss der Wasserstoffatome, als auch den der anderen Gruppen, welche die Valenzen der Kohlenstoffkette sättigen, in Betracht zieht, scheint mir derzeit nicht durchführbar zu sein.

Die folgende Tabelle enthält die Factoren, mit denen die Affinitätsconstante einer Monocarbonsäure zu multiplicieren ist, wenn das in der ersten Verticalreihe angegebene Radical in der am Kopf der Tabelle angegebenen Stellung eintritt. Auf Vollständigkeit macht sie keinen Anspruch (auch nicht hinsichtlich der zugrunde gelegten Beobachtungen).

Aus den Zahlen der Tabelle geht deutlich hervor, dass in fetten Ketten die Steigerung der Acidität durch Halogen mit steigender Zahl der zwischen Carboxyl und Halogen eingeschobenen Kohlenstoffatome abnimmt; Jod ist in δ-Stellung bereis nahezu ohne Einfluss. Diese Erscheinung steht nicht ohne weiteres im Einklange mit der vielfach gemachten Annahme, dass Substituenten in γ- oder δ-Stellung dem Carboxyl räumlich näher seien als solche in β-Stellung; zum mindesten ist diese Annahme dahin abzuändern, dass die räumliche Annäherung der

[1] Vergl. Szyszkowski, Zeitschr. für physik. Chemie, *22*, 184 (1897).

Radical	Stellung in gesättigten Ketten der Fettreihe								Stellung im aromatischen Kern		
	α	β	γ	δ	ε	ζ	η	ϑ	o	m	p
Cl	90	6·2	2·0	1·27	—	—	—	—	22	2·58	1·55
Br	76	7·3	1·76	1·19	—	—	—	—	24	2·28	—
J	42	6·72	1·53	1·06	—	—	—	—	—	2·72?	—
Fl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2·3	—
CN	205	—	—	—	—	—	—	—	—	3·3	—
NO_2	—	12·5	—	—	—	—	—	—	103	5·75	6·60
OH	8·4	2·31	—	—	—	—	—	—	17	1·45	0·48
OCH_3	18·6	—	—	—	—	—	—	—	1·36	1·08	0·53
OC_2H_5	13	—	—	—	—		—	—	—	—	—
SH	12·5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH_3	0·74, 1·10, 0·62	1·12	1·00	0·90	0·90	1·10?	0·78?	—	2·0	0·86	0·85
C_2H_5	0·83, 1·31, 0·66	1·20	0·98	0·81	0·99?	0·85	—	—	—	—	—
C_6H_5	3·1	1·7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SO_3CH_3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11	—
COOH	34	2·41	1·67	1·2	1·2	1·2	—	1·2	10·2	2·39	2·62
$COOCH_3$	—	2·4	—	—	—	—	—	—	11	—	2·8
$COOC_2H_5$	27	2·25	—	1·55?	—	1·11	—	1·28?	9·2	—	—

Substituenten in γ- oder δ-Stellung nicht regelmäßig vorhanden, sondern nur bei hiezu geeigneten Bedingungen (Anhydridbildung) leicht herstellbar ist. Die negativierende Wirkung der Halogene nimmt in der Regel vom Chlor zum Jod ab.

Der negativierende Einfluss der Alkyle nimmt von der β-Stellung angefangen ebenfalls mit steigender Zahl der eingeschobenen Kohlenstoffatome ab und geht schon bei der δ-Stellung in einen positivierenden über. Von der δ-Stellung an bleiben auch die Factoren der Alkyle ungefähr constant; ob die Abweichungen hievon auf Versuchsfehlern oder auf Constitutionseinflüssen beruhen, lasse ich dahingestellt.

Der Einfluss von Methyl und Äthyl in α-Stellung ist stark von constitutiven Einflüssen abhängig und lässt sich daher nicht durch einen Factor darstellen. Ob das Gleiche für Phenyl gilt, lässt sich wegen Fehlens der entsprechenden Beobachtungen nicht sagen.

Sieht man von Alkylen in α-Stellung ab, so kann man allgemein sagen: In der Fettreihe nimmt der Factor für den Einfluss negativierender Substituenten mit steigender Anzahl der zwischen das Carboxyl und den Substituenten eingeschobenen Kohlenstoffatome erst rasch, dann langsamer ab; von der δ-Stellung ab sind die Veränderungen des Factors nur gering. Die Factoren für Carboxyl als Substituent zeigen diesen Gang in ausgesprochener Weise;[1] allerdings sind sie nicht direct Beobachtungen entnommen, wie später dargelegt werden wird.

Das Übergehen der negativierenden Wirkung in eine positivierende mit steigender Entfernung zeigt sich nicht nur bei den Alkylen (bei fetten und aromatischen Säuren), sondern auch bei Hydroxyl und Methoxyl (in aromatischen Säuren).

Die Wirkung der Orthostellung steht in der Regel hinter der der α-Stellung zurück; Ausnahmen bilden Hydroxyl und Methyl. Dagegen ist die Wirkung der Orthostellung durchwegs (soweit Zahlen vorliegen) größer als die der β-Stellung. Die negativierende Wirkung der *m*- und *p*-Stellung ist in der Regel (Ausnahmen bei freiem und methyliertem Carboxyl) kleiner als

[1] Vergl. hiezu Smith, Zeitschr. für physik. Chemie, *25*, 198, 222, 261 (1898).



die der β-Stellung und entspricht in der Größenordnung etwa der γ-Stellung.

Es seien nunmehr die Beobachtungen angeführt, auf denen die in der Tabelle enthaltenen Factoren für jene Substituenten beruhen, deren Einfluss auf die Affinitätsconstanten bereits öfter besprochen wurde oder nur durch wenige Beobachtungen dargethan ist. Die Grundlagen, auf denen die Zahlen für die Alkyle, sowie für alkyliertes und freies Carboxyl beruhen, werden in besonderen Abschnitten besprochen.

Chlor. Der Wert $f(\mathrm{Cl}, \alpha) = 90$ ist ein Mittelwert. Aus einer von Lichty[1] mitgetheilten, von Bigelow ausgeführten Messung an der α-Chlorpropionsäure ergibt sich $f(\mathrm{Cl}, \alpha) = 109$, aus der Messung von Lichty[2] an der α-Chlorbuttersäure 93. Ostwald[3] gibt auf Grund der Messung der Chloressigsäure 86. Der Messung Ostwald's wurde das fünffache Gewicht beigelegt, weil die Messungen an den beiden anderen Säuren mit der Verdünnung stark abnehmende Werte der Affinitätsconstanten gegeben haben. Die α-Chlorcrotonsäuren geben wesentlich kleinere Factoren. Sie wurden aus den eingangs angegebenen Gründen nicht berücksichtigt.

$f(\mathrm{Cl}, \beta)$ beruht auf Messungen von Lichty[4] an der β-Chlorpropionsäure und β-Chlorbuttersäure. Die beiden Werte stimmen nicht schlecht (6·0 und 6·4). Trotzdem ist der eingesetzte Mittelwert auffallend, da er eine der wenigen Störungen der schon hie und da bemerkten[5] Regelmäßigkeit bildet, dass die Wirkung der Halogene auf die Affinitätsconstanten vom Chlor zum Jod abnimmt. Die in β-Stellung substituierte Crotonsäure gibt einen ähnlichen (7), die β-Chlor-*i*-Crotonsäure dagegen einen niedrigeren Wert (2·6).[6]

---

1 Lieb. Ann., *319*, 380 (1901).

2 Ebendort.

3 A. a. O. S. 177.

4 A. a. O. S. 380, 381.

5 Walden, Zeitschr. für physik. Chemie, *10*, 647 (1892); Lichty, Lieb. Ann., *319*, 381, 390 (1901).

6 Ostwald, a. a. O. S. 245.

$f(Cl, \gamma)$ beruht auf den Messungen von Lichty[1] an der γ-Chlorbuttersäure. Er gibt $K = 0\cdot003$.[2] Um zu sehen, welche Genauigkeit diesem Werte zuzuschreiben ist, habe ich die Constante aus seinen Werten der molecularen Leitfähigkeit für $v = 32$ und $v = 64$ mit $\mu_\infty = 379$ (Ohm) neu berechnet und 0·00297, beziehungsweise 0·00298, im Mittel 0·00298 gefunden. Man kann also Lichty's Wert trotz der Zersetzlichkeit der Säure als zuverlässig betrachten.

$f(Cl, \delta)$ wurde aus der Messung Lichty's an der δ-Chlorvaleriansäure[3] abgeleitet.

Die f gechlorter aromatischer Säuren hat Ostwald gegeben.[4]

Brom. $f(Br, \alpha)$ ist der Mittelwert aus den Zahlen für Bromessigsäure (76·6),[5] ferner α-Brompropionsäure (80·6) und α-Brombuttersäure (71·1).[6] Die α-Bromzimmtsäuren[7] geben stark abweichende Werte.

$f(Br, \beta)$ ist von Walden nach einer Messung an der β-Brompropionsäure angegeben worden.[8]

$f(Br, \gamma)$ und $f(Br, \delta)$ beruhen auf Messungen von Lichty[9] an der γ-Brombuttersäure und δ-Bromvaleriansäure. Die γ- und zum Theil auch die δ-substituierten Fettsäuren gehen in wässeriger Lösung rasch in Lactone und Halogenwasserstoffsäure über. Lichty hat in solchen Fällen die moleculare Leitfähigkeit aus Beobachtungen ihrer zeitlichen Änderung extrapoliert. Die Affinitätsconstanten gibt er nur bei der bereits erwähnten γ-Chlorbuttersäure an. Ich habe daher die anderen Affinitätsconstanten ausgerechnet und gebe an dieser Stelle die Resultate auch für jene Säuren, welche erst später zu erwähnen sein werden. Die Leitfähigkeiten beziehen sich auf Ohm.

---

[1] A. a. O. S. 384, 390.

[2] Auf S. 387 steht infolge eines Druckfehlers 0·009.

[3] A. a. O. S. 387.

[4] A. a. O. S. 255, 256.

[5] Ostwald, a. a. O. S. 178.

[6] Walden, Zeitschr. für physik. Chemie, *10*, 650, 655 (1892).

[7] Ostwald, a. a. O. S. 278.

[8] Zeitschr. für physik. Chemie, *10*, 650 (1892).

[9] A. a. O. S. 384, 385.

Name	μ_∞	Mol. Leitfähigkeit für $v=32$	$v=64$	K_{32}	K_{64}	K (Mittelwert)
γ-Brombuttersäure	379	10·9	15·1	0·00266	0·00258	0·00262
γ-Jodbuttersäure	379	10·2	14·0	0·00233	0·00223	0·00228
δ-Bromvaleriansäure	378	—	13·0	—	0·00191	0·00191
δ-Jodvaleriansäure	378	—	12·3	—	0·00171	0·00171

Die Werte für den Einfluss des Broms in aromatischen Säuren sind von Ostwald[1] nach Messungen an den Brombenzoesäuren gegeben worden. Die Bromgallussäure gibt einen kleineren Wert.

Jod. Für den Einfluss des Jod wurden die Beobachtungen an der Jodessigsäure,[2] β-Jodpropionsäure,[3] ferner die im vorstehenden mitgetheilten, auf Beobachtungen von Lichty[4] beruhenden Constanten der γ-Jodbuttersäure und δ-Jodvaleriansäure, endlich die Messung der *m*-Jodbenzoesäure[5] benützt. Der aus der letzterwähnten Beobachtung abgeleitete Factor fügt sich ebenfalls nicht der Regel, dass die Wirkung der Halogene vom Chlor zum Jod abnimmt.

Fluor. Der in der Tabelle stehende Factor ist von Ostwald[6] gegeben worden.

Nitrogruppe. $f(NO_2, \beta)$ gründet sich auf Messungen von Walden[7] an der β-Nitropropionsäure und von Ostwald[8] an der Nitrocapronsäure aus Kampfer. Die Constante der Äthyldimethylessigsäure, von der sich die Nitrocapronsäure nach Kachler[9] ableitet, wurde von Billitzer[10] bestimmt. Die Einzelwerte für f sind 12·1 und 12·9.

Für aromatische Nitrosäuren sind die Werte von Ostwald[11] eingesetzt.

---

1 A. a. O. S. 257.

2 Walden, Zeitschr. für physik. Chemie, *10*, 647 (1892).

3 Ostwald, a. a. O. S. 193.

4 A. a. O. S. 385 bis 388.

5 Bethmann, Zeitschr. für physik. Chemie, *5*, 389 (1890).

6 A. a. O. S. 258.

7 Zeitschr. für physik. Chemie, *10*, 652 (1892).

8 A. a. O. S. 196.

9 Lieb. Ann., *191*, 173 (1878).

10 Monatshefte für Chemie, *20*, 677 (1899).

11 A. a. O. S. 259.

Hydroxyl. $f(\mathrm{OH}, \alpha)$ ist der Mittelwert nach den Messungen von Ostwald[1] an der Glycolsäure, Milchsäure, Oxy-*i*-buttersäure und Mandelsäure. Der Mittelwert stimmt mit dem aus der Glycolsäure abgeleiteten überein. Die äußersten Werte sind 7·4 und 10·3.

$f(\mathrm{OH}, \beta)$ ergibt sich fast übereinstimmend aus den Messungen von Ostwald an der β-Oxypropionsäure[2] und aus denen von Szyszkowski an der Trimethyläthylenmilchsäure.[3] Die zu letzterer Oxysäure gehörige hydroxylfreie Säure ist die Äthyldimethylessigsäure, für die wieder die erwähnte Messung von Billitzer benützt wurde. Aus der von Ostwald gemessenen Tropasäure[4] folgt der kleinere Wert 1·76. Nimmt man aus den drei Beobachtungen das Mittel, so erhält man 2·13 statt des in die Tabelle eingesetzten Wertes 2·31.

Die Werte für OH in aromatischen Verbindungen sind Ostwald[5] entnommen.

OCH_3, OC_2H_5, SH. Die Factoren sind den Messungen von Ostwald[6] entnommen. Der Wert für $f(\mathrm{OCH_3}, m)$ wurde durch Vergleich der Vanillinsäure mit der *p*-Oxybenzoesäure (1·04) und der Veratrumsäure mit der Anissäure (1·12) gewonnen.

Phenyl. Die Zahlen für die Phenylgruppe beruhen auf dem Vergleiche der Messungen von Ostwald[7] an der Phenylessigsäure, Hydratropasäure und Hydrozimmtsäure mit den zugehörigen Fettsäuren. Beim Eintritt von Phenyl in Oxysäuren und ungesättigte Säuren erhält man kleinere Werte. Zum Beispiel hat man für die α-Stellung die Verhältnisse Mandelsäure : Glycolsäure 2·75, Tropasäure : β-Oxypropionsäure 2·4, Atropasäure : Akrylsäure 2·55; für die β-Stellung Zimmtsäure : Akrylsäure 0·6.

SO_3CH_3. Der Factor ist aus meiner Messung an der α-Estersäure der *m*-Sulfobenzoesäure abgeleitet. Es zeigt

---

1 A. a. O. S. 183, 191, 195, 272.
2 A. a. O. S. 191.
3 Zeitschr. für physik. Chemie, *22*, 174 (1897).
4 A. a. O. S. 272.
5 A. a. O. S. 247.
6 A. a. O. S. 182 bis 184, 265.
7 A. a. O. S. 270, 271.

sich, dass diese Gruppe doppelt so stark wirkt als die Nitrogruppe.

Einfluss der Alkyle auf die Affinitätsconstanten.

Die Werte für den Eintritt von Methyl in aromatische Säuren sind Ostwald[1] entnommen.

Bei der Ableitung der Factoren für Methyl und Äthyl als Substituenten in Fettsäuren habe ich folgende Beobachtungen zugrunde gelegt. Soweit Messungen von Ostwald[2] vorliegen, habe ich diese benützt. Mit ihnen stimmen die Messungen von Franke[3] und Billitzer[4] in der Regel gut überein. Nur die Übereinstimmung der Messung der *i*-Buttersäure von Billitzer und der einen Messungsreihe für *n*-Valeriansäure von Franke ist weniger gut. Für *i*-Valeriansäure und *i*-Butylessigsäure habe ich die Mittelwerte der Zahlen von Franke und Billitzer (0·00170, beziehungsweise 0·00149) angewendet, für Diäthylessigsäure die von Walden[5] und Billitzer übereinstimmend gegebene Zahl (der Wert von Franke weicht stärker ab), für Methyläthylessigsäure und Äthyldimethylessigsäure die Werte von Billitzer, für Heptylsäure, Kaprylsäure und Pelargonsäure die von Franke, für Trimethylessigsäure den von Pomeranz[6] gemessenen Wert.

Methyl. Der Einfluss von Methyl in α-Stellung lässt sich nicht durch einen Factor darstellen.

Tritt Methyl in eine CH_3-Gruppe ein, so ist der Factor 0·74, wie sich aus dem Verhältnis Propionsäure : Essigsäure ergibt.

Tritt dagegen CH_3 in eine CH_2-Gruppe ein, so ist der Factor 1·10, wie sich aus den Verhältnissen *i*-Buttersäure : Propionsäure (1·07) und Methyläthylessigsäure : Buttersäure (1·13) ergibt.

1 A. a. O. S. 269.
2 A. a. O. S. 174.
3 Zeitschr. für physik. Chemie, *16*, 482 (1895).
4 Monatshefte für Chemie, *20*, 666 (1899).
5 Zeitschr. für physik. Chemie, *10*, 646 (1892).
6 Monatshefte für Chemie, *18*, 580 (1897).

Der Eintritt von Methyl in die Gruppe CH gibt den erheblich kleineren Factor 0·62, der aus den Verhältnissen Trimethylessigsäure : *i*-Buttersäure (0·68) und Äthyldimethylessigsäure : Methyläthylessigsäure (0·57) abgeleitet ist.

Die angegebenen Factoren $f(CH_3, \alpha)$ gelten vorläufig nur, wenn die drei übrigen Valenzen des mit dem Carboxyl verbundenen Kohlenstoffes durch Wasserstoff oder Alkyle gesättigt sind. Für andere Fälle ist der Einfluss der doppelten Substitution noch zu untersuchen. Die Verhältnisse Oxy-*i*-buttersäure : Milchsäure und Milchsäure : Glycolsäure geben die Werte 0·77, beziehungsweise 0·91. Die benützten Zahlen stammen von Ostwald.

Beim Eintritte von Methyl in β-Stellung ist kein Constitutionseinfluss nachweisbar, der dem in der α-Stellung vergleichbar wäre. Benützt wurden folgende Verhältnisse: Buttersäure:Propionsäure 1·11, *i*-Valeriansäure : Buttersäure 1·14, Diäthylessigsäure : Methyläthylessigsäure 1·21, Methyläthylessigsäure : *i*-Buttersäure 1·17, Äthyldimethylessigsäure : Trimethylessigsäure 0·98. Beim Verhältnisse *i*-Valeriansäure : Buttersäure handelt es sich um den Eintritt von Methyl in eine CH_2-Gruppe, in den anderen Fällen um den Eintritt in eine CH_3-Gruppe.

Der Wert $f(CH_3, \gamma)$ beruht auf den Verhältnissen Valeriansäure : Buttersäure (1·08) und *i*-Butylessigsäure : Valeriansäure (0·93), die Werte für die δ-, ε-, ζ- und η-Stellung auf dem Vergleiche der Capronsäure, Heptylsäure, Caprylsäure und Pelargonsäure mit ihren nächst niedrigeren Homologen.

Äthyl. Die Äthylgruppe verhält sich der Erwartung gemäß wie die Methylgruppe. Beim Eintritte von Äthyl in α-Stellung erhält man den Factor 0·83, wenn der Eintritt in eine CH_3-Gruppe erfolgt (Buttersäure : Essigsäure), 1·31 beim Eintritt in eine CH_2-Gruppe (Diäthylessigsäure : Buttersäure = 1·36 und Methyläthylessigsäure : Propionsäure = 1·25) und 0·66 beim Eintritte in eine CH-Gruppe (Äthyldimethylessigsäure : *i*-Buttersäure).

Die Werte für die β- bis ζ-Stellung ergeben sich aus dem Vergleiche der normalen Fettsäuren von der Valeriansäure bis zur Pelargonsäure mit den um zwei Kohlenstoffatome ärmeren Homologen.

Der Einfluss des Äthyls kann auch als Einfluss zweimaliger Methylierung aufgefasst werden. Äthylierung in α-Stellung ist gleichbedeutend mit zweimaliger Methylierung, das erstemal in α-Stellung, das zweitemal in β-Stellung. Es muss daher sein $f(C_2H_5, \alpha) = f(CH_3, \alpha) \times f(CH_3, \beta)$. Diese Beziehung ist in der That annähernd erfüllt. Man hat

	$f(C_2H_5, \alpha)$	$f(CH_3, \alpha) \times f(CH_3, \beta)$
beim Eintritt in eine CH_3-Gruppe..	0·83	0·82
» » » » CH_2- » ..	1·31	1·23
» » » » CH- » ..	0·66	0·69

Die Übereinstimmung hängt damit zusammen, dass die Zahlen in der Hauptsache aus demselben Beobachtungsmaterial abgeleitet sind.

Einfluss des alkylierten Carboxyls auf die Affinitätsconstanten.

Die Beobachtungen, aus denen die Factoren für den Einfluss des alkylierten Carboxyls auf die Affinitätsconstanten abgeleitet werden können, sind im folgenden zusammengestellt. K_1 bedeutet die Affinitätsconstante der in der ersten Spalte genannten Estersäure, K_2 die Affinitätsconstante jener Säure, welche aus der Estersäure beim Ersatz des alkylierten Carboxyls durch Wasserstoff entsteht. Die folgende Spalte gibt die Stellung des alkylierten Carboxyls zum freien an. Die letzte Spalte gibt die Verhältnisse K_1/K_2.

Die verwendeten Zahlen sind in der Regel den Messungen von Ostwald und von mir, sowie den in meinen früheren Mittheilungen über Affinitätsconstanten der Estersäuren angegebenen Arbeiten entnommen; für Fettsäuren gilt das beim Einflusse des Alkyls angegebene.

Für den Einfluss der Gruppe **$COOCH_3$** kommen folgende Beobachtungen in Betracht:

Name	K_1	K_2	Stellung	K_1/K_2
Bernsteinmethylestersäure	0·00326	0·00134	β	2·43*
Weinmethylestersäure	0·046	0·0228	β	2·02
Phtalmethylestersäure	0·0656	0·006	*o*	10·9 *

Name	K_1	K_2	Stellung	K_1/K_2
Hemipin-α-methylestersäure	0·016	0·00361	*o*	4·4
3-Nitrophtal-α-methylestersäure	0·21	0·0345	*o*	6·09
3-Nitrophtal-β-methylestersäure	1·6	0·616	*o*	2·60
4-Nitrophtalmethylestersäure	0·46	{0·0345 ?	*o*	13·3 ?
		0·0396 ?	*o*	11·6 ?
4-Oxyphtalmethylestersäure	0·0205	{0·00867?	*o*	2·36?
		0·00286?	*o*	7·17?
Bromterephtal-α-methylestersäure	0·0371	0·0137	*p*	2·71*
Bromterephtal-β-methylestersäure	0·50	0·145	*p*	3·45*
Nitroterephtal-α-methylestersäure	0·077	0·0345	*p*	2·23*
Nitroterephtal-β-methylestersäure	1·90	0·616	*p*	3·08*
Oxyterephtal-α-methylestersäure	0·0250	0·00867	*p*	2·88*
Oxyterephtal-β-methylestersäure	0·277	0·102	*p*	2·72*
Cinchomeronmethylestersäure [1]	0·033	0·00137	*v*	24

Bei der 4-Nitro- und 4-Oxyphtalsäure ist die Constitution der Estersäure nicht bekannt. Die Factoren sind für beide in Betracht kommenden Monocarbonsäuren ausgerechnet und mit einem Fragezeichen versehen.

Für den Einfluss der Gruppe $CO_2C_2H_5$ kommen folgende Beobachtungen in Betracht:

Name	K_1	K_2	Stellung	K_1/K_2
Malonäthylestersäure	0·0451	0·0018	α	25 *
Methylmalonäthylestersäure	0·0387	0·00134	α	29 *
Äthylmalonäthylestersäure	0·0401	0·00149	α	27 *
Dimethylmalonäthylestersäure	0·0304	0·00144	α	21
Diäthylmalonäthylestersäure	0·0231	0·00203	α	11
Bernsteinäthylestersäure	0·00302	0·00134	β	2·25*
Fumaräthylestersäure	0·0473	0·0056	β	8·45
Maleïnäthylestersäure	0·110	0·0056	β	20
Adipinäthylestersäure	0·0025	0·00161	δ	1·55*
Korkäthylestersäure	0·00146	0·00131	ζ	1·11*
Sebacinäthylestersäure	0·00143	0·00112	ϑ	1·28*
Phtaläthylestersäure	0·0551	0·006	*o*	9·2 *
Hemipin-α-äthylestersäure	0·0148	0·00361	*o*	4·1
Cinchomeronäthylestersäure	0·049 [2]	0·00137	*v*	36

---

[1] Die Affinitätsconstante dieser Estersäure ist von Bethmann (Zeitschr. für physik. Chemie, *5*, 417 [1890]) gemessen worden. Ihre Constitution ist nach Kirpal (Österr. Chemikerzeitung, 1902, S. 33) angenommen worden.

[2] Bestimmung von Bethmann. Es wurde vorausgesetzt, dass die Constitution der Methyl- und Äthylestersäure die gleiche ist.

Die mit einem Stern bezeichneten Werte sind bei der Bildung der in die Factorentabelle eingesetzten Mittelwerte benützt. Die Nichtbenützung der übrigen Werte rechtfertigt sich in den meisten Fällen dadurch, dass gegenseitige Beeinflussung mehrerer Substituenten oder Einfluss der Configuration bei Doppelbindung vorliegt. Für $f(CO_2CH_3, p)$ wurden alle Beobachtungen benützt, da sie nicht allzuweit voneinander abweichende Werte geben und kein Grund vorliegt, einige zu bevorzugen. Die Ausscheidung der dialkylierten Malonsäuren gründet sich darauf, dass die abnorm niedrigen Werte von K_1/K_2 ebenso wie die ungewöhnlich große Affinitätsconstante der Diäthylmalonsäure und ihre Sonderstellung hinsichtlich des Verhältnisses der Constante der Säure und Estersäure[1] auf einen constitutiven Einfluss der Dialkylierung hinweisen.

Die Factoren für $CO_2C_2H_5$ sind in vergleichbaren Fällen durchwegs kleiner als für CO_2CH_3. Die Factoren für $CO_2C_2H_5$ in Fettsäuren bilden ein gutes Beispiel dafür, dass die Wirkung der Substituenten mit steigender Zahl der zwischen sie und das Carboxyl eingeschobenen Kohlenstoffatome abnimmt.

Vergleich gefundener und berechneter Affinitätsconstanten.

Die mit Hilfe der Factoren berechneten Affinitätsconstanten stimmen in der Regel nicht sehr genau und bisweilen gar nicht mit den gefundenen überein. Ein Fortschritt auf diesem Gebiete ist zu erreichen, wenn es gelingt, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen größere Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung auftreten. Von diesem Gesichtspunkte geleitet, gebe ich im folgenden einen Vergleich der gefundenen Affinitätsconstanten aromatischer Estersäuren mit jenen, welche sich aus der Constante der Benzoesäure unter Benützung der in der Tabelle enthaltenen Factoren berechnen. Stark abweichende berechnete Werte sind fett gedruckt.

Name	Gefunden	Berechnet
3-Nitrophtal-α-methylestersäure	0·21	**0·38**
3-Nitrophtal-β-methylestersäure	1·6	**6·8**

[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 156 (1895).

Name	Gefunden	Berechnet
3,6-Dichlorphtaläthylestersäure	1·5	**3·13**
Hemipin-α-methylestersäure	0·016	**0·038**
Hemipin-β-methylestersäure	0·13	0·096
Hemipin-α-äthylestersäure	0·0148	**0·032**
Hemipin-β-äthylestersäure	0·101	0·080
Bromterephtal-α-methylestersäure	0·037	0·038*
Bromterephtal-β-methylestersäure	0·50	0·40
Nitroterephtal-α-methylestersäure	0·077	0·097
Nitroterephtal-β-methylestersäure	1·9	1·73
Oxyterephtal-α-methylestersäure	0·025	0·024*
Oxyterephtal-β-methylestersäure	0·277	0·286*

Die Übereinstimmung ist in der Mehrzahl der Fälle leidlich, wenn auch nur in drei, durch Sterne bezeichneten Fällen die Abweichungen in der Nähe der wahrscheinlichen Beobachtungsfehler bleiben.

Größere Abweichungen treten ebenso wie bei den Rechnungen von Holleman und de Bruyn nur bei den Stellungen 1:2:3 und 1:2:6 auf (Carboxyl in 1). In den hier mitgetheilten fünf Fällen, wo die Abweichungen groß sind, sind die berechneten Werte durchwegs zu groß, während bei der *o*-Nitrosalicylsäure und β-Resorcylsäure der umgekehrte Fall eintritt. Doppelte Orthosubstitution wirkt also nicht immer besonders stark negativierend.[1]

Holleman und de Bruyn haben bereits hervorgehoben, dass bei der Stellung 1:2:3 nicht immer große Abweichungen eintreten, und zwar dann nicht, wenn in der Stellung 2 Chlor, Brom oder Hydroxyl steht. Dagegen treten Abweichungen auf, wenn in der Stellung 2 die Nitrogruppe steht.

Das Beispiel der 3-Nitrophtal-α-methylestersäure zeigt nun, dass bei der Stellung 1:2:3 auch starke Abweichungen auftreten können, wenn in 2 $COOCH_3$, in 3 NO_2 steht. Dass die Abweichung durch alkyliertes Carboxyl in 2 auch in anderen Fällen hervorgerufen wird, zeigt sich an den α-Hemipinestersäuren, welche in 3 Methoxyl haben. Man kann daher bis

---

[1] Das ist auch durch meine im Druck befindliche Messung an der *s*-Tribrombenzoesäure (Monatshefte für Chemie, *23* [1902]) wahrscheinlich geworden.

auf weiteres sagen: Bei der Stellung 1:2:3 treten größere Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung auf, wenn in der Stellung 2 die Nitrogruppe oder alkyliertes Carboxyl steht. Es ist bemerkenswert, dass unter diesen Umständen alkyliertes Carboxyl starke Abweichungen hervorruft, die stärker negativierenden Halogene aber nicht.

Die Beobachtungen an den Hemipinestersäuren zeigen ferner, dass auch bei der Stellung 1:2:6 nicht immer große Abweichungen eintreten. Diese Stellung findet sich in den β-Hemipinestersäuren, bei denen Beobachtung und Rechnung leidlich, wenn auch durchaus nicht befriedigend übereinstimmen. Es ist auffallend, dass die Substituenten $COOCH_3$ und OCH_3 in der Stellung 2:3 größere Abweichungen geben als in der Stellung 2:6. Sehr starke Abweichungen gibt das Zusammenwirken von CO_2CH_3 mit NO_2 in den beiden Orthostellungen (3-Nitrophtal-β-methylestersäure); weniger groß ist die Abweichung bei Cl und $CO_2C_2H_5$ in den beiden *o*-Stellungen (3, 6-Dichlorphtalestersäure).

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass nach den von Stohmann und Langbein[1] mitgetheilten Messungen auch bei Oxytoluylsäuren eine starke Abweichung auftritt, wenn die Stellung 1:2:6 ist. Der berechnete Wert ist auch in diesem Falle zu groß, oder die doppelte Orthosubstitution beeinträchtigt auch hier die Wirkung der einzelnen Substituenten. Die Stellung 1:2:3 gibt dagegen keine große Abweichung.

Die dort angeführten Oxytoluylsäuren haben alle Hydroxyl in 2. Die Affinitätsconstanten sind:

Stellung des CH_3	Affinitätsconstante Gefunden	Affinitätsconstante Berechnet
6	0·106	**0·204**
3	0·1018	0·088
5	0·084[2]	0·088
4	0·0684	0·087

[1] Journ. für prakt. Chemie. N. F.., *50*, 389 (1894).

[2] Diese Zahl steht auf S. 391. Die Zahl 0·0084 auf S. 389 beruht wohl auf einem Druckfehler.

Berechnung der Affinitätsconstanten mehrbasischer Säuren.

Um Affinitätsconstanten zweibasischer Säuren zu berechnen, darf man im allgemeinen nicht so verfahren, dass man eine der dissociationsfähigen Gruppen, z. B. das eine Carboxyl in Dicarbonsäuren, lediglich als Substituenten betrachtet und seinem Einflusse durch einen Factor Rechnung trägt.

Wie ich theoretisch gezeigt habe,[1] ist die Affinitätsconstante einer zweibasischen Säure die Summe der Affinitätsconstanten der beiden dissociationsfähigen Gruppen, welche sie enthält. Ähnliches gilt für mehrbasische Säuren. Man hat daher für jede dissociationsfähige Gruppe die Affinitätsconstante auszurechnen und diese Größen zu summieren. Bei der Ausrechnung der Affinitätsconstante jeder dissociationsfähigen Gruppe sind selbstverständlich die anderen dissociationsfähigen Gruppen als Substituenten in Rechnung zu ziehen.

Beispielsweise ist die Affinitätsconstante der Nitroterephtalsäure in folgender Weise auszurechnen: Bezeichnet man die Affinitätsconstante jenes Carboxyls, welches zur Nitrogruppe in Orthostellung steht, mit K_1, die des zweiten mit K_2, so ist $K_1 = 0\cdot006 \times f(\mathrm{COOH}, p) \times f(\mathrm{NO_2}, o)$. $0\cdot006$ ist die Affinitätsconstante der Benzoesäure. Ebenso ist

$$K_2 = 0\cdot006 \times f(\mathrm{COOH}, p) \times f(\mathrm{NO_2}, m).$$

Daher ist die Affinitätsconstante der Nitroterephtalsäure

$$K = K_1 + K_2 = 0\cdot006 f(\mathrm{COOH}, p)[f(\mathrm{NO_2}, o) + f(\mathrm{NO_2}, m)].$$

Zur Ausführung derartiger Rechnungen bei Carbonsäuren ist die Kenntnis des Einflusses des Carboxyls als Substituent auf die Affinitätsconstante eines anderen Carboxyls nöthig. Die betreffenden Factoren ergeben sich auf zwei Wegen.

Der eine Weg ergibt sich aus folgender Überlegung. In einer symmetrischen zweibasischen Säure ist die Affinitätsconstante eines einzelnen Carboxyls die Hälfte der Affinitätsconstante der Säure. Die Affinitätsconstante des einzelnen

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 153 (1895).

Carboxyls kann aber betrachtet werden als die durch Eintritt von Carboxyl abgeänderte Affinitätsconstante der durch CO_2-Austritt entstehenden einbasischen Säure.

Setzt man z. B. die Affinitätsconstante der Malonsäure zu 0·164,[1] so ist die Affinitätsconstante jedes einzelnen Carboxyls 0·082. Die Affinitätsconstante des einzelnen Carboxyls ist aber gleichbedeutend mit der Affinitätsconstante der Essigsäure, multipliciert mit dem Factor, der den Einfluss des Eintrittes von Carboxyl in α-Stellung angibt. Daher ist

$$f(\mathrm{COOH}, \alpha) = \frac{0\cdot 082}{0\cdot 0018} = 46.$$

Auf diesem Wege erhält man für $f(\mathrm{COOH}, \alpha)$ folgende Werte: Aus Malonsäure 46, Methylmalonsäure 32, Äthylmalonsäure 43, Dimethylmalonsäure 27, Propylmalonsäure 35, *i*-Propylmalonsäure 37, Äthylmethylmalonsäure 50, *n*-Butylmalonsäure 36, *i*-Butylmalonsäure 30, im Mittel 37. Einen abnormen Wert gibt Diäthylmalonsäure (182), ferner Säuren mit stark negativen Substituenten (Tartronsäure[2] 16, Chlormalonsäure 13). Nicht sehr stark weicht der aus einer ungesättigten Säure, der Benzalmalonsäure, folgende Wert 57 ab.

Für $f(\mathrm{COOH}, \beta)$ erhält man aus der Bernsteinsäure 2·48. Die gewöhnliche Weinsäure gibt den wenig abweichenden Wert 2·13, dagegen die inactive, nicht spaltbare Weinsäure[3] 1·32. Diese Werte wurden wegen des ungeklärten Einflusses der mehrfachen Substitution und der Configuration nicht berücksichtigt. Ebenso wurden andere substituierte Bernsteinsäuren nicht berücksichtigt, da sie entweder asymmetrisch und daher für die hier benützte Rechenweise unbrauchbar sind oder Stereoisomerie aufweisen können. Wie unsymmetrische Bernsteinsäuren zur Entwickelung des Factors verwendet werden können, wird noch gelegentlich erwähnt werden.

---

[1] Mittelwert der Beobachtungen von Ostwald (Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 282 [1889]), Bethmann (ebendort, *5*, 402 [1890]) und Walden (ebendort, *8*, 448 [1891]).

[2] Skinner, Zeitschr. für physik. Chemie. *29*, 164 (1899).

[3] Bischoff und Walden, Ber. der Deutschen chem. Ges., *22*, 1820 (1889).



Für $f(\mathrm{COOH}, \gamma)$ ergibt sich aus der Glutarsäure 1·59, aus der β-Methylglutarsäure 1·74, im Mittel 1·67.

Aus der Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phtalsäure und *i*-Phtalsäure folgen folgende Werte:

Stellung:	δ	ε	ζ	η	ϑ	*o*	*m*
Factor	1·15	1·17	1·14	0·88	1·07	10·1	2·39

Die *m*-Hemipinsäure gibt den stark abweichenden Wert $f(\mathrm{COOH}, o) = 20$.

Für Pimelinsäure wurde der Mittelwert der Zahlen von Ostwald[1] und Smith[2] benützt, für Korksäure der Wert von Smith;[2] die Zahl von Ostwald ist erheblich niedriger, die von Bethmann merklich höher. Die Zahlen für die Fettsäuren wurden wie früher gewählt. Die übrigen benützten Messungen stammen von Ostwald,[3] Bethmann[4] und Walden.[5]

Noch auf einem zweiten Wege lassen sich Werte für den Einfluss des Carboxyls als Substituent gewinnen. Bedeutet K die Affinitätsconstante einer unsymmetrischen Dicarbonsäure und sind die Affinitätsconstanten der zugehörigen Estersäuren K_α und K_β, ferner $a = \frac{K_\alpha + K_\beta}{K}$, so hat a, wie ich gezeigt habe,[6] in den meisten Fällen einen von der Natur der Säure annähernd unabhängigen Wert. a ist aber, wie aus der Ableitung der Gleichung $K_\alpha + K_\beta = aK$ hervorgeht, nichts anderes als das Verhältnis zwischen den Factoren, welche dem alkylierten und dem freien Carboxyl zukommen: $a = \frac{f(\mathrm{COO}\,A)}{f(\mathrm{COOH})}$. Dieses Verhältnis wird also erfahrungsgemäß von der Stellung des Carboxyls nur wenig beeinflusst.

Man kann daher die $f(\mathrm{COOH})$ finden, wenn man die früher abgeleiteten Werte für $f(\mathrm{COOCH_3})$ oder $f(\mathrm{COOC_2H_5})$

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 283 (1889).

[2] Ebendort, *25*, 193 (1898).

[3] Ebendort, *3*, 418 (1889).

[4] Ebendort, *5*, 401 (1890).

[5] Ebendort, *8*, 448 (1891).

[6] Monatshefte für Chemie, *16*, 155 (1895); *23* (1902) (in der Abhandlung: Über die Leitfähigkeit einiger Säuren und Estersäuren).

durch die betreffenden *a*-Werte dividiert. *a* ist im Mittel 1·07 für $COOCH_3$, 0·90 für $COOC_2H_5$. Mit diesen Werten wurden die in der folgenden Tabelle enthaltenen Werte von *f*(COOH) berechnet. Die Tabelle enthält außerdem die früher angegebenen, aus symmetrischen Dicarbonsäuren abgeleiteten Werte von *f*(COOH) und die Mittelwerte aus den drei Reihen.

	Stellung	α	β	γ	δ	ε	ζ	η	ϑ
f(COOH)	aus symmetrischen Dicarbonsäuren	·37	2·48	1·67	1·15	1·17	1·14	0·88	1·07
	aus *f*($COOCH_3$)	—	2·24	—	—	—	—	—	—
	aus *f*($COOC_2H_5$)	·30	2·50	—	1·72	—	1·23	—	1·42
	Mittelwert	·34	2·41	1·67	1·2	1·2	1·2	1·2?	1·2

	Stellung	*o*	*m*	*p*
f(COOH)	aus symmetrischen Dicarbonsäuren	10·1	2·39	—
	aus *f*($COOCH_3$)	10·3	—	2·62
	aus *f*($COOC_2H_5$)	10·2	—	—
	Mittelwert	10·2	2·39	2·62

Für *f*(COOH, δ) ist der aus *f*($COOC_2H_5$, δ) folgende Wert nicht berücksichtigt, da die dem betreffenden Wert zugrunde liegende Constante der Adipinestersäure vom Autor selbst als weniger zuverlässig betrachtet wird, und weil entsprechend den Verhältnissen bei den Halogenen ein stärkeres Abfallen des Factors beim Übergang von der γ- zur δ-Stellung erwartet werden darf. Die in die Reihe der Mittelwerte unter η eingesetzte Zahl ist willkürlich gewählt.

Im folgenden sind die gefundenen und die auf Grund der Factorentabelle berechneten Affinitätsconstanten zwei- und mehrbasischer Carbonsäuren zusammengestellt. Bei *n*-basischen Säuren sind *n* Glieder für die einzelnen Carboxyle zu addieren. Von Säuren, bei denen Stereoisomerie in Betracht kommt, habe ich nur wenige berechnet, da der Einfluss dieser Isomerieart auf die Affinitätsconstanten noch nicht zahlenmäßig formuliert ist.

Der Rechnung sind folgende Affinitätsconstanten zugrunde gelegt: *a)* Essigsäure 0·0018; *b)* Propionsäure 0·00134; *c)* Buttersäure 0·00149; *d) i*-Buttersäure 0·00144; *e) n*-Valeriansäure

0·00161; *f) i*-Valeriansäure 0·00170; *g)* Methyläthylessigsäure 0·00168; *h)* Trimethylessigsäure 0·000978; *i) n*-Capronsäure 0·00145; *k) i*-Butylessigsäure 0·00149; *l)* Diäthylessigsäure 0·00203; *m)* Äthyldimethylessigsäure 0·000957; *n)* Methylpropylessigsäure (α-Methylvaleriansäure) 0·00173; *o)* Methyl-*i*-propylessigsäure 0·00188; *p)* Benzoesäure 0·006. In den folgenden Tabellen sind unter »Grundlage« diejenigen Säuren durch die ihnen hier vorgesetzten Buchstaben angegeben, deren Constanten bei der Rechnung benützt wurden; z. B. bedeutet bei Äthylbernsteinsäure das Zeichen »*e, g*«, dass die berechnete Constante aus den Constanten der *n*-Valeriansäure und der Methyläthylessigsäure abgeleitet ist. Die Äthylbernsteinsäure ist ja hinsichtlich des einen Carboxyls β-carboxylierte *n*-Valeriansäure, hinsichtlich des anderen β-carboxylierte Methyläthylessigsäure.

Die Constanten für die Säuren unter *a* bis *m* sind wieder auf Grund der früher angegebenen Messungen gewählt. Die Constanten der unter *n* und *o* genannten Säuren sind mit Hilfe der Factoren für Methyl und Äthyl aus niedrigeren Fettsäuren abgeleitet.

Die Constante der α-Methylvaleriansäure berechnet sich aus der der Valeriansäure zu 0·00177, aus der Methyläthylessigsäure zu 0·00168, aus der *i*-Buttersäure zu 0·00173. Das Mittel 0·00173 wurde benützt.

Für Methyl-*i*-propylessigsäure ergibt sich aus der Methyläthylessigsäure 0·00188, aus der *i*-Valeriansäure 0·00187, im Mittel 0·00188.

Die gefundenen Affinitätsconstanten der mehrbasischen Säuren und der im folgenden mitangeführten Estersäuren entstammen, wenn nichts anderes angegeben ist, den Arbeiten von Ostwald,[1] Bethmann,[2] Walden[3] und Walker,[4] sowie meinen Messungen.[5]

---

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 418 (1889).

[2] Ebendort, *5*, 401 (1890).

[3] Ebendort, *8*, 448 (1891); *10*, 563 (1892).

[4] J. of the chem. soc., *61*, 716 (1892).

[5] Monatshefte für Chemie, *23* (1902).

Name	Grundlage	Affinitätsconstante gefunden	Affinitätsconstante berechnet
Malonsäuren und deren Estersäuren.			
Malonsäure	*a*	0·164	0·122
Malonäthylestersäure	*a*	0·0451	0·049
Tartronsäure	*a*	0·5[1]	1·03
Chlormalonsäure	*a*	4·0	11·0
Methylmalonsäure	*b*	0·087	0·084
Methylmalonäthylestersäure	*b*	0·0387	0·0362
Äthylmalonsäure	*c*	0·127	0·101
Äthylmalonäthylestersäure	*c*	0·0401	0·0402
Propylmalonsäure	*e*	0·113	0·109
i-Propylmalonsäure	*f*	0·127	0·116
Butylmalonsäure	*i*	0·103	0·099
i-Butylmalonsäure	*k*	0·090	0·101
Dimethylmalonsäure	*d*	0·077	0·098
Dimethylmalonäthylestersäure	*d*	0·0304	0·039
Methyläthylmalonsäure	*g*	0·164[2]	0·114
Diäthylmalonsäure	*l*	0·74	0·138
Diäthylmalonäthylestersäure	*l*	0·0231	0·055
Dipropylmalonsäure	*l*	1·12[3]	0·138
Bernsteinsäuren.			
Bernsteinsäure	*b*	0·00665	0·00646
Äpfelsäure	*b*	0·0395	0·0345
Weinsäure	*b*	0·097	0·125
Weinsäure, inactive	*b*	0·060	0·125
Chlorbernsteinsäure	*b*	0·28	0·31
Brombernsteinsäure	*b*	0·28	0·27
Diphenylbernsteinsäuren	*b*	0·026 0·020?	0·034
Brenzweinsäure	*c, d*	0·0086	0·0071
Brombrenzweinsäure	*c, d*	0·478	0·297
Äthylbernsteinsäure	*e, g*	0·0085	0·0079
Äthylbrombernsteinsäuren	*e, g*	0·541 0·423	0·324
Propylbernsteinsäure	*i, n*	0·00886	0·00766
i-Propylbernsteinsäure	*k, o*	0·0075	0·0081
as-Dimethylbernsteinsäure	*f, h*	0·0080	0·0065

[1] Skinner, Zeitschr. für physik. Chemie, *29*, 164 (1899).

[2] Mittelwert aus den Zahlen von Bethmann und Walden.

[3] Smith, Zeitschr. für physik. Chemie, *25*, 201 (1898).

Name	Grundlage	Affinitätsconstante gefunden	Affinitätsconstante berechnet
s-Dimethylbernsteinsäuren	*g*	0·0123 0·0191	0·0081
Trimethylbernsteinsäure	*m, o*	0·0307	0·00683
Tetramethylbernsteinsäure	*m*	0·0314	0·00517

Glutarsäuren.

Name	Grundlage	gefunden	berechnet
Glutarsäure	*c*	0·00475	0·00508
α-Methylglutarsäure	*e, g*	0·0053[1]	0·0055
β-Methylglutarsäure	*f*	0·0059	0·0057
s-α-Dimethylglutarsäure	*n*	0·0058 0·0052[2]	0·0058
s-α-Dimethyl-β-oxyglutarsäure	*n*	0·0108[2]	0·0133

Fette Tricarbonsäuren und deren Estersäuren.

Name	Grundlage	gefunden	berechnet
Tricarballylsäure	*c, d*	0·022	0·0204
as-Tricarballylmonomethylestersäure	*c, d*	0·0075[3]	0·0147[4]
s-Tricarballylmonomethylestersäure	*c*	0·00935[3]	0·0120
Citronensäure	*c, d*	0·082	0·098
Methyltricarballylsäure	*e, g*	0·032	0·023
Äthyltricarballylsäure	*i, l, n*	0·032	0·024
Propyltricarballylsäure	*e, g*	0·031	0·023
i-Propyltricarballylsäure	*e, g*	0·043	0·023
as-αα-Dimethyltricarballylsäure	*k, m, o*	0·0318[3]	0·021
CO_2CH_3-$C(CH_3)_2$-$CH(CO_2H)$-CH_2-CO_2H	*k, o*	0·0186?[3]	0·0172[4]
CO_2H-$C(CH_3)_2$-$CH(CO_2CH_3)$-CH_2-CO_2H	*k, m*	0·00865?[3]	0·0098
CO_2H-$C(CH_3)_2$-$CH(CO_2H)$-$CH_2CO_2CH_3$	*m, o*	0·0180[3]	0·0150[4]
Äthenyltricarbonsäure	*b*	0·32	0·23
Propenyltricarbonsäure	*c, d*	0·305	0·252
Butenyltricarbonsäure	*e, g*	0·307	0·273
i-Butenyltricarbonsäure	*f, h*	0·334	0·284
αβ-Dimethyläthenyltricarbonsäure	*g*	0·503	0·284
Äthylmethylcarboxyglutarsäure	*g, l*	0·974	0·235

Fette Tetracarbonsäuren.

Name	Grundlage	gefunden	berechnet
Butantetracarbonsäure	*e, g*	0·040	0·048

[1] Mittelwert der Messungen von Walden und Bethmann.

[2] Szyszkowski, Zeitschr. für phys. Chemie, *22*, 179, 180 (1897).

[3] Bone und Sprankling, Chem. Centralblatt, 1902, I, 111.

[4] $f(COOCH_3, \gamma)$ wurde zu $af(COOH, \gamma) = 1\cdot78$ angenommen, wo $a = 1\cdot07$.

Name	Grundlage	Affinitätsconstante gefunden	Affinitätsconstante berechnet
Aromatische Säuren.			
Phtalsäure	*p*	0·121	0·122
Hemipinsäure	*p*	0·110[1]	0·124
m-Hemipinsäure	*p*	0·145	**0·070**
Chlorphtalsäure	*p*	2·5[2]	1·5
3, 6-Dichlorphtalsäure	*p*	3·45	**6·95**
3-Nitrophtalsäure	*p*	1·31	**6·65**
4-Nitrophtalsäure	*p*	0·77	0·76
4-Oxyphtalsäure	*p*	0·120	0·118
i-Phtalsäure	*p*	0·0287	0·0287
Uvitinsäure	*p*	0·030	0·025[3]
Trimesinsäure	*p*	< 0·055?	**0·103**
Terephtalsäure	*p*	0·015[4]	0·031
Bromterephtalsäure	*p*	0·62	0·41
Nitroterephtalsäure	*p*	1·87	1·71
Oxyterephtalsäure	*p*	0·269	0·290

Die Übereinstimmung ist in der Mehrzahl der Fälle genügend, d. h. von demselben Grade, wie sie auch sonst bei derartigen Rechnungen zu sein pflegt. Die Abweichungen sind in diesen Fällen bei Körpern mit offenen Ketten im allgemeinen größer als bei aromatischen Säuren.

Größere Abweichungen (durch fetten Druck der berechneten Zahl hervorgehoben) kommen in folgenden Fällen vor:

1. Bei Körpern, die in stereoisomeren Formen auftreten können. Das war von vornherein nicht anders zu erwarten, da ja derartige Körper bei der Ableitung der Factoren nicht berücksichtigt wurden. Hieher gehören die inactive, nicht spaltbare Weinsäure, eine der beiden Diphenylbernsteinsäuren,

---

[1] Kirpal, Monatshefte für Chemie, *18*, 462 (1897).

[2] Durch starke Extrapolation erhalten. Die Messungen sind der Annahme einer kleineren Constante nicht im Wege.

[3] Wegen der symmetrischen Stellung des Methyls zu den beiden Carboxylen gibt die Multiplication der Constante der *i*-Phtalsäure mit $f(CH_3, m)$ den richtigen Wert. Daher haben ihn bereits Holleman und de Bruyn richtig errechnet.

[4] Von Ostwald geschätzt. Der bei der Schätzung betretene Weg ist in diesem Falle wegen der unsymmetrischen Formel der Oxyterephtalsäure nicht zulässig.

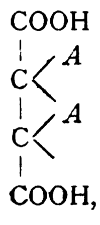
deren Constante übrigens unsicher bestimmt ist, eine der Äthylbrombernsteinsäuren, Brombrenzweinsäure, ferner einige Säuren, die zugleich in die dritte Gruppe gehören (*s*-Dimethylbernsteinsäure, substituierte Tricarballylsäuren). In jenen Fällen, wo zwei Stereoisomere bekannt sind, stimmt eine derselben leidlich mit der Rechnung (Weinsäure, Diphenylbernsteinsäure, Äthylbrombernsteinsäure, *s*-Dimethylbernsteinsäure); bei *s*-α-Dimethylglutarsäure haben beide Formen wenig verschiedene und mit der Rechnung gut stimmende Constanten.

Die berechneten Werte sind bei den Weinsäuren und Diphenylbernsteinsäuren zu groß, in den anderen Fällen stärkerer Abweichung zu klein.

2. Bei Säuren, in denen *zwei* Carboxyle an *einem* Kohlenstoffatom sitzen, welches außerdem mit einem stark negativierenden Substituenten verbunden ist oder gar kein Wasserstoffatom trägt. Hieher gehören Tartronsäure, Chlormalonsäure, Diäthylmalonsäure, Dipropylmalonsäure, αβ-Dimethyläthenyltricarbonsäure, Äthylmethylcarboxyglutarsäure. Dimethylmalonsäure gibt jedoch keine erhebliche Abweichung, Äthylmethylmalonsäure bereits eine größere, aber immerhin noch mäßige.

Bei stark negativierenden Substituenten (Tartronsäure, Chlormalonsäure) ist der berechnete Wert zu groß, bei der Gruppe $C(COOH)\langle^{C}_{C}$ zu klein. Die Estersäure der Diäthylmalonsäure zeigt eine viel kleinere (überdies im entgegengesetzten Sinne liegende) Abweichung als die freie Säure.

3. Bei Abkömmlingen der Bernsteinsäure von der Formel



wo *A* Alkyle oder substituierte Alkyle, aber nicht Carboxyl bedeutet.

Hieher gehören *s*-Dimethylbernsteinsäure, Tri- und Tetramethylbernsteinsäure,[1] *i*-Propyltricarballylsäure, in geringerem Grade auch Methyl-, Äthyl-, Propyl- und *as*-$\alpha\alpha$-Dimethyltricarballylsäure. Von den möglichen Estersäuren der *s*-$\alpha\alpha$-Dimethyltricarballylsäure gehören zwei nicht zu dieser Gruppe; aber die dritte gehört in diese Gruppe. Sie scheint keine große Abweichung zwischen Beobachtung und Rechnung zu geben. Auch die Butantetracarbonsäure zeigt Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung, obwohl sie in diese Gruppe gehört.

In allen hieher gehörigen Fällen mit größeren Abweichungen sind die berechneten Constanten zu klein, ebenso wie bei den dialkylierten Malonsäuren (die keine große Abweichung gebende Dimethylmalonsäure ausgenommen).

Die Abweichungen werden umso größer, je mehr Wasserstoffe in der C_2H_4-Gruppe der Bernsteinsäure durch Alkyle ersetzt sind In diesen Fällen sind offenbar die Factoren für Alkyle, welche aus Fettsäuren abgeleitet sind, nicht anwendbar. Bei der Essigsäure drückt die Einführung von drei Methylen die Affinitätsconstante stark herab, ebenso bei der Malonsäure die Einführung von zwei Methylen; bei der Bernsteinsäure dagegen erhöht die Einführung von zwei oder mehr Methylen die Constante, ebenso bei der Malonsäure die Einführung von zwei Äthylen oder Propylen. Ebenso zeigt sich eine Abweichung darin, dass Äthyldimethylessigsäure eine ähnliche Constante hat wie Trimethylessigsäure, Äthylmethylmalonsäure dagegen eine erheblich größere als Dimethylmalonsäure. Nur die freien Dicarbonsäuren zeigen dieses von den Fettsäuren abweichende Verhalten; ihre Estersäuren verhalten sich im selben Sinne wie die Fettsäuren.

4 Bei *as*-Tricarballylmonomethylestersäure. In diesem Falle ist bei jener Estersäure, welche nach der Theorie die größere Affinitätsconstante haben sollte, die kleinere gefunden worden. Die Formeln der Estersäuren sind jedoch chemisch ziemlich gut begründet. Eine Aufklärung dieses Widerspruches bleibt abzuwarten.

[1] Andere hiehergehörige Säuren finden sich bei Bone und Sprankling, Chem. Centralblatt, 1900, II, 1200.

5. Bei aromatischen Säuren mit 1:2:6-Stellung (3-Nitrophtalsäure, 3, 6-Dichlorphtalsäure, vielleicht auch Chlorphtalsäure). Keine erhebliche Abweichung trotz der Stellung 1 : 2 : 6 tritt auf bei Hemipinsäure; das gleiche wurde bereits für die β-Hemipinestersäuren hervorgehoben. Sind also die beiden Orthostellungen durch Carboxyl (oder alkyliertes Carboxyl) und Methoxyl besetzt, so tritt kein großer Unterschied zwischen Beobachtung und Rechnung auf.

Die berechneten Werte sind bei der Chlorphtalsäure zu klein, dagegen in den völlig sichergestellten Fällen (3,6-Dichlorphtalsäure, 3-Nitrophtalsäure) zu groß. Auch hier wird also die negativierende Wirkung der Substituenten durch die doppelte Orthostellung nicht vermehrt, sondern geschwächt, gerade so, wie bei den Estersäuren der genannten Dicarbonsäuren, sowie bei der 2-Oxy-6-Methylbenzoesäure.

6. Bei der *m*-Hemipinsäure. Der Fall steht vereinzelt da und ist insbesondere darum auffällig, weil *m*-Hemipinsäure wider Erwarten stärker ist als Hemipinsäure. Der berechnete Wert ist zu klein.

7. Bei der Trimesinsäure. Auch für diesen Fall weiß ich vorläufig keine Analogie. Die berechnete Constante ist zu groß. Die Trimesinsäure ist in der Tabelle die einzige aromatische Tricarbonsäure. Ob aber der Charakter der Säure als Tricarbonsäure mit der Abweichung in Zusammenhang steht, ist sehr zweifelhaft, da fette Tri- und Tetracarbonsäuren keine großen Abweichungen gaben, außer in Fällen, wo die Abweichungen auch bei ähnlich gebauten Dicarbonsäuren auftreten.

Die unter 6 und 7 aufgeführten Fälle scheinen zu beweisen, dass die Abweichungen bei Benzolderivaten nicht immer auf die Stellungen 1:2:6 und 1:2:3 beschränkt sind.

Das vorliegende Zahlenmaterial zeigt deutlich, dass die Affinitätsconstanten von Polycarbonsäuren annähernd als Summen der Affinitätsconstanten der einzelnen Carboxyle berechnet werden können, gewisse Fälle ausgenommen, wo noch nicht durch Zahlen ausgedrückte Constitutionseinflüsse in Frage kommen. Man überzeugt sich leicht, dass ein Versuch,

die Affinitätsconstanten der Dicarbonsäuren aus denen der Monocarbonsäuren lediglich durch Einführung eines Factors für das zweite Carboxyl zu berechnen, durchaus unbefriedigende Ergebnisse an den Tag fördern würde.

Das Verhältnis der Constanten von Bernsteinsäure und Propionsäure ist 4·96, von Äpfelsäure und Milchsäure 2·86, von Äpfelsäure und β-Oxypropionsäure 12·7. Die Constante der Brombernsteinsäure verhält sich zu denen der α- und β-Brompropionsäure wie 2·6, beziehungsweise 29.

Diese Schwankungen des Factors für den Einfluss des zweiten Carboxyls sind sofort verständlich, wenn man bedenkt, dass die Constante einer Bernsteinsäure von der Formel $COOH-CH M-CH_2-COOH$ gegeben ist durch den Ausdruck $K_1 = K[f(M, \alpha)+f(M, \beta)]f(\mathrm{COOH}, \beta)$, die der substituierten Propionsäuren durch $K_2 = Kf(M, \alpha)$ und $K_3 = Kf(M, \beta)$, wo K die Constante der Propionsäure bedeutet.

Ist $f(M, \alpha)$ gegen $f(M, \beta)$ sehr groß, wie es der Fall ist, wenn M Brom bedeutet, so ist annähernd $\frac{K_1}{K_2} = f(\mathrm{COOH}, \beta)$, dagegen $\frac{K_1}{K_3} = \frac{f(M, \alpha)}{f(M, \beta)} f(\mathrm{COOH}, \beta)$. Die obigen Zahlen entsprechen ungefähr diesen Gleichungen.

Ist dagegen M Wasserstoff, so ist $f(M, \alpha) = f(M, \beta) = 1$ und $\frac{K_1}{K_2} = 2f(\mathrm{COOH}, \beta)$, welche Gleichung im vorstehenden zur Berechnung der $f(\mathrm{COOH})$ aus symmetrischen Dicarbonsäuren benützt wurde. Auch unsymmetrische Dicarbonsäuren können zur Berechnung der $f(\mathrm{COOH})$ benützt werden, wenn beide dazugehörigen Monocarbonsäuren bekannt sind. Zum Beispiel ergibt sich aus obigen Gleichungen für monosubstituierte Bernsteinsäuren $f(\mathrm{COOH}, \beta) = \frac{K_1}{K_2+K_3}$.

In jenen Fällen, wo die hier gegebene Berechnung der Constanten mehrbasischer Säuren nicht stimmt, existiert ebensowenig ein constantes Verhältnis zwischen den Affinitätsconstanten von Dicarbonsäuren mit gleicher Stellung der Carboxyle und den Constanten der dazugehörigen Monocarbonsäuren. Man hat beispielsweise die Verhältnisse Malonsäure:

Essigsäure 91, Dimethylmalonsäure: *i*-Buttersäure 53, Diäthylmalonsäure: Diäthylessigsäure 364.

Man kann daher wohl sagen, dass die Berechnung der Affinitätsconstanten mehrbasischer Säuren als Summe der Affinitätsconstanten der einzelnen sauren Gruppen im ganzen sachgemäß ist, und kann hierin eine experimentelle Bestätigung der von mir gegebenen Betrachtungen über die einbasische Dissociation mehrbasischer Säuren erblicken.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Zusammenstellung der Factoren gegeben, welche in jenen gesättigten Säuren der Fettreihe, bei welchen Stereoisomerie nicht in Betracht kommt, und in aromatischen Säuren den Einfluss der Substituenten auf die Affinitätsconstanten ausdrücken. Die Factoren für Halogene nehmen in der Regel vom Chlor zum Jod ab.

2. In der Fettreihe nehmen die Factoren für den Einfluss negativierender Substituenten mit steigender Zahl der zwischen das Carboxyl und den Substituenten eingeschobenen Kohlenstoffatome erst rasch, dann langsam ab; von der δ-Stellung an sind die Änderungen nur noch gering. Hiernach ist die Anschauung zu modificieren, dass die γ- und δ-Stellung dem Carboxyl räumlich besonders nahe stehe.

3. Der Einfluss von Alkyl in α-Stellung wird je nach der Constitution durch drei verschiedene Factoren ausgedrückt. Von der β-Stellung an befolgen die Alkyle die unter 2. mitgetheilte Regel; der negativierende Einfluss geht in diesem Falle mit steigender Entfernung vom Carboxyl in einen positivierenden über.

4. Folgende Affinitätsconstanten wurden aus Beobachtungen von Lichty berechnet: γ-Brombuttersäure 0·00262, γ-Jodbuttersäure 0·00228, δ-Bromvaleriansäure 0·00191, δ-Jodvaleriansäure 0·00171.

5. Aus den Messungen an Estersäuren wurden die Factoren für alkylierte Carboxyle abgeleitet.

6. Mit Hilfe der unter 1. erwähnten Factoren wurden die Affinitätsconstanten von Estersäuren und Oxytoluylsäuren berechnet und mit den beobachteten verglichen.



7. Es wird gezeigt, dass die Affinitätsconstanten mehrbasischer Säuren als Summen der den einzelnen elektrolytisch dissociirbaren Gruppen zukommenden Affinitätsconstanten zu berechnen sind. Ferner werden die Factoren für Carboxyl als Substituent in Carbonsäuren der Fettreihe, bei welchen weder Doppelbindung, noch Stereoisomerie vorkommt, sowie in aromatischen Säuren berechnet. Mit Hilfe dieser Factoren wird für eine größere Anzahl von zwei- und mehrbasischen Carbonsäuren ein Vergleich der gefundenen mit den berechneten Affinitätscoefficienten durchgeführt.

8. Größere Abweichungen zwischen gefundenen und berechneten Affinitätsconstanten wurden bisher (abgesehen von Säuren mit Doppelbindung, Stereoisomeren, und vereinzelten, nicht völlig klargestellten Fällen) gefunden:

α) Bei Säuren, in denen zwei Carboxyle an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, wenn letzteres außerdem mit einem stark negativierenden Substituenten verbunden ist oder gar kein Wasserstoffatom trägt;

β) bei Säuren, welche aus der Bernsteinsäure durch Substitution von mindestens je einem Wasserstoff jeder CH_2-Gruppe der Bernsteinsäure durch Alkyle oder substituierte Alkyle abgeleitet werden können;

γ) bei aromatischen Säuren mit den Stellungen 1:2:6 oder 1:2:3 (Carboxyl in 1), in letzterem Falle jedoch, soweit bis jetzt bekannt, nur, wenn in 2 die Nitrogruppe oder alkyliertes Carboxyl steht; doch ist auch je ein Fall von Abweichungen bei den Stellungen 1:3:4 und 1:3:5 bekannt.

9. Die doppelte Orthosubstitution in aromatischen Säuren bewirkt nicht selten eine Schwächung der negativierenden Wirkung der einzelnen Substituenten.

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

IV. Abhandlung:

Über die Leitfähigkeit einiger Säuren und Estersäuren

von

Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(**Vorgelegt in der Sitzung am 13. Februar 1902.**)

Durch die Untersuchung der Veresterung unsymmetrischer zweibasischer Säuren bin ich in den Besitz einer Anzahl von Estersäuren gekommen. Die Bestimmung ihrer Leitfähigkeit, sowie der der freien Säuren war in mehrfacher Beziehung von Interesse. Bei der Bedeutung der Affinitätsconstanten der Säuren für ihr chemisches Verhalten ist die Vermehrung des diesbezüglichen Thatsachenmaterials schon an und für sich von Wichtigkeit. Ferner gestatten die Affinitätsconstanten, Schlüsse auf die Constitution der isomeren Estersäuren zu ziehen.[1] Weiters bot sich Gelegenheit, die Beziehungen zwischen den Affinitätsconstanten der mehrbasischen Säuren und der Estersäuren, mit denen ich mich bereits vor längerer Zeit theoretisch beschäftigt habe,[2] weiter zu prüfen. Außerdem schließe ich eine Besprechung des Einflusses der Constitution auf das merkliche Auftreten der zweiwertigen Dissociation bei Dicarbonsäuren an.

---

[1] Vergl. Monatshefte für Chemie, *16*, 149 (1895); *21*, 646, 800 (1900).

[2] Monatshefte für Chemie, *16*, 153 (1895).

Messungsverfahren.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden nach der Methode von F. Kohlrausch unter Benützung der von Ostwald[1] angegebenen Anordnung ausgeführt. Die Elektroden des Widerstandsgefäßes wurden nach Lummer und Kurlbaum platiniert.

Als Vergleichswiderstände dienten Präcisionsrheostaten von Hartmann und Braun. Insolange das hiesige Laboratorium nicht im Besitz eines Widerstandskastens war, konnte ich durch gütige Vermittlung meines Collegen Dr. Tuma einen dem Herrn Max Raphael Kaldegg gehörigen Präcisionsrheostaten benützen. Hiefür spreche ich beiden Herren meinen besten Dank aus.

Die Verdünnungen wurden nach Ostwald im Widerstandsgefäß hergestellt. Die verwendeten Pipetten (eine zu 20 cm^3, zwei zu 10 cm^3) wurden jedoch nicht genau gegen einander abgeglichen, sondern unter Beibehaltung der vom Verfertiger angebrachten Marken sorgfältig calibriert. Infolgedessen steigen die Verdünnungen nicht genau nach Potenzen von zwei; indes sind die Abweichungen von den Zweierpotenzen gering.

Den Gehalt der Lösungen habe ich in den meisten Fällen nicht nach dem Vorgang von Ostwald[2] durch Titration ermittelt, sondern ich habe die Lösungen durch Auflösung genau gewogener, getrockneter Substanzmengen in calibrierten Messkolben aus Jenenser Glas bereitet. Das Trocknen geschah im Vacuumexsiccator oder bei 100°. Dabei war ich in der Regel bestrebt, das Volum der Ausgangslösung einer Zweierpotenz möglichst anzunähern; bei hygroskopischen Substanzen musste davon abgesehen werden.

Die Wägung der Substanz bot mannigfaltige Vortheile. Die von mir untersuchten Substanzen standen mir meist nur in sehr geringer Menge zur Verfügung und hatten sämmtlich

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, 2, 561 (1888); Physicochemische Messungen, S. 265 ff. (Leipzig, Engelmann, 1893).

[2] Physicochem. Messungen, S. 278.

ein hohes Moleculargewicht (200 und darüber). Wenn man bei der Titration 40 cm^3 einer $^1/_{20}$-Normallösung verbraucht, so sind Fehler von einigen Zehntelprocenten möglich, und dabei sind 0·4 und mehr Gramm Substanz erforderlich. Die gleiche Genauigkeit erreicht man, wenn man 0·1 *g* wägt. Ferner war ein erheblicher Theil der von mir untersuchten Stoffe sehr schwer löslich. Beim Titrieren arbeitet man also in sehr verdünnter Lösung, wodurch die Resultate etwas an Schärfe verlieren. Außerdem ist man bei der Gehaltsbestimmung sehr verdünnter Lösungen durch Titration gezwungen, sehr erhebliche Mengen der Lösung zu bereiten; das bewirkt eine längere Dauer der Auflösung und damit eine Vermehrung der bei den Estersäuren bestehenden Gefahr der Verseifung. Dagegen reichte beim Abwägen die Bereitung von 250 cm^3 Lösung immer aus, da man selbst bei $v = 512$ noch mehr als 0·1 *g* Substanz abzuwägen hatte.

Eine Fehlerquelle bei der Bereitung der Lösungen durch Abwägen sind die Verunreinigungen der Präparate durch Papierfasern u. dergl., welche insbesondere bei der Darstellung in kleinen Mengen nicht zu vermeiden sind. Doch glaube ich, dass die hiedurch bewirkten Fehler des Gehaltes der Lösungen im ungünstigsten Falle $^1/_2$% erreichen und in den meisten Fällen sich innerhalb der Grenzen der Wägungsfehler halten.

Die Leitfähigkeiten beziehen sich auf Ohm zu 1·063 Siemenseinheiten. Die Leitfähigkeit der zur Capacitätsbestimmung des Widerstandsgefäßes benützten $^1/_{50}$-Normal-Chlorkaliumlösung wurde nach Kohlrausch, Holborn und Diesselhorst[1] zu 0·002765 angenommen. Hierauf ist beim Vergleich meiner Zahlen mit älteren Messungen zu achten. Die Ostwald'schen Zahlen für das Leitvermögen[2] sind behufs Umrechnung auf Ohm mit 1·066 zu multiplicieren.[3]

Die Messungen sind bei der Temperatur 25·0° C. des Wasserstoffthermometers ausgeführt. Die Temperatur wurde

---

[1] Wied. Ann., *64*, 417 (1898); auch Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte (Leipzig, Teubner, 1898), S. 204. Leider ist die Zahl für 25° im Text bei den Normalflüssigkeiten (S. 77) nicht erwähnt.

[2] Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 170 ff. (1889).

[3] Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 144.

meist auf $\pm 0 \cdot 05°$ constant erhalten. Abweichungen von mehr als $0 \cdot 1°$ sind angegeben. Sie kommen daher, dass ein Theil der Bestimmungen im Hochsommer ausgeführt wurde, wo die Temperatur meines Arbeitsraumes nicht selten über 25° stieg. Infolge dessen konnte der Thermostat nur durch gelegentliches Nachfüllen von kaltem Wasser auf der richtigen Temperatur erhalten werden; hiedurch entstanden größere Schwankungen.

Die Beschaffenheit des destillierten Wassers wechselte, da die Versuche in einem Zeitraum von $1^1/_2$ Jahren ausgeführt wurden. Wo nichts anderes angegeben ist, betrug die specifische Leitfähigkeit $0 \cdot 6$ bis $1 \cdot 3 \times 10^{-6}$ reciproke Ohm.

Die molecularen Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung wurden nach Ostwald[1] geschätzt und mit dem Factor $1 \cdot 066$ auf Ohm umgerechnet.

Im folgenden bedeuten:

v das Volum in wahren Litern, in welchem eine Grammmolekel ($O = 16$) der Substanz gelöst ist;

μ die moleculare Leitfähigkeit in reciproken Ohm;

$\mu\infty$ die moleculare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung in reciproken Ohm;

m den Dissociationsgrad;

K die Affinitätsconstante oder den hundertfachen Wert der nach dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz berechneten elektrolytischen Dissociationsconstante;

W die Leitfähigkeit des destillierten Wassers;

t die Temperatur.

Messungsergebnisse.

1. 3-Nitrophtalsäure.

Die Leitfähigkeit dieser Säure ist bereits von Ostwald[2] gemessen worden. Das verwendete Präparat wurde von Dr. A. Lipschitz, mit dem ich die Veresterung dieser Säure untersucht habe,[3] dargestellt.

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *2*, 850 (1888); Physicochem. **Messungen,** S. 277.

[2] Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 377 (1889).

[3] Monatshefte für Chemie, *21*, 787 (1900).

$\mu_\infty = 376, \quad W = 2 \cdot 4 \times 10^{-6}$

v	15·99	32·00	64·04[1]	128·2	256·8	514·5	1039
μ	135·9	177·0	223·0	265·4	303·3	338·2	357·0
m	0·3613	0·4708	0·5928	0·7057	0·8063	0·8993	0·9490
K	1·28	1·31	1·35	1·32	1·31	1·56	1·71

$K = 1 \cdot 31$

Die Leitfähigkeitswerte stimmen mit den von Ostwald, der $K = 1 \cdot 22$ setzt, gegebenen genügend überein (größte Abweichung 3%), geben aber mit Ausnahme von $v = 1039$ durchwegs einen etwas höheren Dissociationsgrad. Wie bei Ostwald kommt die zweibasische Dissociation bei $v = 257$ noch nicht zum Vorschein, wohl aber bei $v = 514$.

2. 3-Nitrophtal-α-methylestersäure.

Die Constitution dieser Estersäure ergab sich übereinstimmend aus der Leitfähigkeit und aus der Analogie ihres Verhaltens gegen Metallsalze mit dem der *m*-Nitrobenzoesäure und entspricht der Formel $COOH : COOCH_3 : NO_2 = 1:2:3$.

Der Schmelzpunkt wurde von Lipschitz und mir zu 144° angegeben. Seither hat Mc. Kenzie[2] einen höheren Schmelzpunkt (152 bis 153°) gefunden. Indes darf daraus nicht ohne weiteres geschlossen werden, dass die Präparate, an denen Lipschitz den Schmelzpunkt 144° beobachtete, unrein gewesen seien. Für die Leitfähigkeitsbestimmung stand mir nur eine von Lipschitz als nicht ganz rein bezeichnete Probe zur Verfügung, deren Schmelzpunkt er zu 142° gefunden hatte. Nach dem Erscheinen der Mittheilung von Mc. Kenzie habe ich an dieser Probe die Schmelzpunktsbestimmung wiederholt und 146 bis 149° gefunden, also eine Zahl, die mit Rücksicht auf die Unreinheit der verwendeten Probe mit der Angabe von Mc. Kenzie, aber nicht mit der von Lipschitz vereinbar ist. Ich halte es für ausgeschlossen, dass die Schmelzpunktsbestimmungen von Lipschitz um mehrere Grade falsch sind. Die Ursache der Abweichungen muss durch Versuche aufgeklärt werden. Die wahrscheinlichste Erklärung scheint mir

---

[1] $t = 25 \cdot 12°$.

[2] Transactions of the Chem. Soc., *79*, 1141 (1901).

die zu sein, dass die Estersäure ähnlich wie die Hemipinestersäuren[1] die Erscheinung der Polymorphie zeigt, und dass Lipschitz die niedriger schmelzende Form erhielt, die sich dann bei der langen Aufbewahrung in die höher schmelzende Form verwandelte; Mc. Kenzie hätte dann von Anfang an die höher schmelzende Form in Händen gehabt.

$$\mu\infty = 375$$

v	128·0	256·1	512·5	1026
μ	151·3	192·4	233·1	270·6
m	0·4031	0·5128	0·6213	0·7213
K	0·213	0·211	0·199	0·182

$$K = 0·21$$

3. 3-Nitrophtal-β-methylestersäure.

Der Schmelzpunkt liegt bei 157°. Leitfähigkeit und Analogien mit der *o*-Nitrobenzoesäure führten zu der Formel $COOCH_3 : COOH : NO_2 = 1:2:3$.

Ich gebe zwei Versuchsreihen.

$$\mu\infty = 375$$

v	63·90	127·85	255·9	512	1026
μ	236·3	276·6	310·5	336·3	352·7
m	0·6298	0·7373	0·8280	0·8964	0·9400
K	1·68	1·62	1·56	1·51	1·44
v	63·94	127·9	256·1	512·8	
μ	235·4	276·2	307·2	336·2	
m	0·6276	0·7362	0·8188	0·8960	
K	1·65	1·61	1·45	1·51	

$$K = 1·6$$

Der früher angegebene Wert $K = 1·5$[2] beruhte auf einer Versuchsreihe, die wegen einer nicht rechtzeitig bemerkten Änderung der Capacität des Widerstandsgefäßes verworfen werden musste.

---

[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 128 (1895); *18*, 589 (1897).

[2] Monatshefte für Chemie, *21*, 800 (1900).

4. 4-Nitrophtalsäure.

Die Veresterung dieser Säure habe ich ebenfalls mit Dr. A. Lipschitz untersucht,[1] der die verwendeten Präparate dargestellt hat.

Die Leitfähigkeit der freien Säure ist ebenfalls bereits von Ostwald[2] gemessen worden. Da meine erste Messungsreihe von der Ostwald'schen erheblich abwich, habe ich die Substanz neuerlich aus Äther umkrystallisiert. Die nunmehr erhaltenen Zahlen wichen von den früher erhaltenen nur um etwa 3% ab; die Verschiedenheit von den Ostwald'schen Zahlen blieb bestehen. Ich vermuthe, dass das von Ostwald verwendete Präparat die Schuld trägt. Meine Säure schmolz bei 160 bis 160½°.

$$\mu\infty = 376$$

v	31·95	63·91	127·9	256·2	513·0[3]	1028
μ	146·1	187·7	229·9	278·8	315·3	353·3
m	0·3886	0·4990	0·6113	0·7413	0·8383	0·9390
K	0·773	0·778	0·751	0·829	0·847	1·41

$$K = 0·77$$

Ostwald gibt $K = 0·60$. Die zweibasische Dissociation ist nach meinen Messungen schon bei $v = 256$ merklich, aber erst bei $v = 1024$ stark.

Es sei noch erwähnt, dass der Wert $K = 0·77$ mit dem aus der Formel berechneten (0·75[4]) besser stimmt als der Ostwald'sche.

5. 4-Nitrophtalmethylestersäure.

Sie schmilzt bei 128 bis 129°. Die isomere Estersäure ist bisher nicht bekannt.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 801 (1900).
[2] Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 377 (1889).
[3] $t = 25·12°$.
[4] Holleman und de Bruyn, Rec. trav. chim., *20*, 363 (1901).

$\mu \infty = 375$

v	64·03	128·15	256·5	513·6	1029
μ	157·9	199·2	242·3	282·7	314·2
m	0·4209	0·5310	0·6458	0·7537	0·8376
K	0·478	0·469	0·459	0·449	0·420

$K = 0·46.$

6. 4-Oxyphtalsäure.

Die Veresterung dieser Säure habe ich mit R. Piesen untersucht; die diesbezüglichen Versuche werden ungefähr gleichzeitig veröffentlicht. Die verwendete Säure zeigte den richtigen Schmelzpunkt 181°, war aber röthlich gefärbt und gab eine gelbe Lösung. Die Färbung rührt vielleicht von einer Spur Eisen her, da die Säure mit Eisenchlorid eine rothgelbe Färbung gibt. Die Constanz der K-Werte war trotz der (jedenfalls sehr geringen) Verunreinigung befriedigend.

$\mu \infty = 377$

v	16·02	32·05	64·15	128·4	257·2	515·4	1033
μ	49·41	67·89	92·36	121·1	159·7	199·0	246·8
m	0·1310	0·1800	0·2449	0·3211	0·4235	0·5278	0·6545
K	0·123	0·123	0·124	0·118	0·121	0·114	0·120

$K = 0·120$

Die zweibasische Dissociation ist bei $v = 1033$ noch nicht merklich.

7. 4-Oxyphtalmethylestersäure.

Wie bei der 4-Nitrophtalsäure konnte nur eine Estersäure erhalten werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 166°.

$\mu \infty = 375, \quad W = 1·4 \times 10^{-6}$

v	63·74	127·5	255·3	511	1024
μ	40·57	55·86	77·13	102·5	136·7
m	0·1082	0·1489	0·2056	0·2731	0·3645
K	0·0206	0·0204	0·0208	0·0201	0·0204

$K = 0·0205.$

8. Neutraler 4-Oxyphtalsäuremethylester.

Die Leitfähigkeit dieses Körpers wurde bestimmt, weil sich gezeigt hatte, dass er beim Titrieren mit Phenolphtaleïn für 1 Molecül rund $^2/_3$ Molecüle Ätzkali verbraucht. Hiedurch wurde eine erhebliche Ionisierbarkeit des phenolischen Hydroxyls angezeigt.

$$\mu\infty = 3\cdot74, \quad W = 0\cdot9 \times 10^{-6}$$

v......	127·4	255·0	510·4	1022
μ......	1·507	1·840	2·292	3·053
m	0·004029	0·004919	0·006124	0·008162
$10^4 \times K$	0·128	0·095	0·074	0·066

$$K = 10^{-5}?$$

Die Zahlen sind ohne Berücksichtigung der eigenen Leitfähigkeit des Wassers berechnet. Zieht man die Leitfähigkeit des Wassers ab, so sinkt die Constante noch stärker.

Nach den erhaltenen Zahlen ist der neutrale Oxyterephtalsäuremethylester eine ungefähr ebenso starke Säure wie das *m*- und *p*-Nitrophenol;[1] während aber die Nitrophenole gute Constanten geben, ist das bei dem in Rede stehenden Oxyester nicht der Fall. Es ist wohl möglich, dass die Messungsergebnisse durch spurenweise Verseifung beeinflusst sind. Die Größenordnung der Constante dürfte aber richtig sein, da *p*-Nitrophenol ($K =$ ungefähr 10^{-5}) sich noch mit Phenolphtaleïn titrieren lässt, *m*-Nitrophenol ($K = 0\cdot89 \times 10^{-5}$) dagegen nicht.[2]

9. 3, 6-Dichlorphtalsäure.

Eine reine Probe des sauren Äthylesters dieser Säure verdanke ich Herrn Prof. Graebe, der die Säure näher untersucht hat.[3] Ein Theil der Estersäure wurde durch Sublimation in das Anhydrid übergeführt, das bei $187^1/_2$ bis $189^1/_2$° schmolz; Graebe gibt 191° corr. an. Da die Säure selbst nicht gut

---

[1] Bader, Zeitschr. für physik. Chemie, *6*, 296 (1890); Hantzsch, Ber. der Deutschen chem. Ges., *32*, 3070 (1899).

[2] Ostwald, J. für prakt. Chemie. N. F., *32*, 354 (1885).

[3] Ber. der Deutschen chem. Ges., *33*, 2019 (1900).

wägbar ist, habe ich gewogene Anhydridmengen in Wasser aufgelöst und aus dem Anhydridgewicht die Concentration der Säurelösung berechnet.

$$\mu\infty = 377$$

v	32·04	64·10	128·3[1]	256·9[1]	514·5[1]	1031
μ	240·1	284·5	327·7	361·8	405·4	444·7
m	0·6367	0·7542	0·8688	0·9592	1·075	1·179
K	3·48	3·61	4·48	8·78	—	—

Um einen genaueren Einblick zu gewinnen, bei welcher Verdünnung die zweibasische Dissociation merkbar wird, wurde noch eine zweite Versuchsreihe mit anderen Verdünnungen ausgeführt.

v	51·04	102·1	204·4	409·3	819·6
μ	268·0	314·4	351·8	394·5	432·4
m	0·7105	0·8337	0·9326	1·046	1·147
K	3·42	4·09	6·31	—	—

Aus den Zahlen ergibt sich, dass die zweibasische Dissociation erst über $v = 51$ merkbar wird. Es kann daher gesetzt werden

$$K = 3 \cdot 45.$$

10. 3, 6-Dichlorphtaläthylestersäure.

Diese Estersäure wird durch Wasser leicht verseift. Das geht aus einer Versuchsreihe hervor, bei der eine Lösung mit $v = 256$ herzustellen gesucht wurde. Zur Erzielung der Lösung war längeres Erwärmen nöthig. Dann wurden folgende Werte erhalten:

$$\mu\infty = 374$$

v	255·5	511·1[2]	1023[3]
μ	331·2	359·1	392·7
m	0·8854	0·9598	—
K	2·68	4·48	—

[1] $t = 25 \cdot 12°$.
[2] $t = 25 \cdot 12°$.
[3] $t = 25 \cdot 11°$.

Der Umstand, dass die moleculare Leitfähigkeit für $v = 1023$ größer ist als $\mu\infty$, beweist starke Verseifung, ebenso die stark ansteigende Constante.

Daher wurde eine Lösung durch 18stündiges Stehen von überschüssiger Substanz mit Wasser bei Zimmertemperatur bereitet, deren Concentration durch Titration bestimmt wurde. Sie gab folgende Werte:

v	282	565	1131
μ	316·1	337·7	353·8
m	0·8448	0·9026	0·9456
K	1·63	1·48	1·45

Eine verdünntere Lösung, welche durch Abwägen und kurzes Erwärmen bereitet wurde, gab ähnliche Werte.

v	514·5	1030
μ	335·6	354·3
m	0·8970	0·9472
K	1·52	1·65

Man kann daher setzen:

$$K = 1 \cdot 5.$$

11. Hemipinsäure.

Die Leitfähigkeit der Hemipinsäure $C_6H_2(CO_2H)_2(OCH_3)_2$ (1, 2, 3, 4) ist von Kirpal,[1] die der isomeren *m*-Hemipinsäure ($COOH : COOH : OCH_3 : OCH_3 = 1 : 2 : 4 : 5$) von Ostwald[2] gemessen worden. Gefunden wurde für Hemipinsäure $K = 0 \cdot 110$, für *m*-Hemipinsäure $K = 0 \cdot 145$. Diese Zahlen sind sehr auffällig, wie aus folgenden Erwägungen hervorgeht:

Methoxyl in Orthostellung zum Carboxyl erhöht K um etwa ein Drittel (Benzoesäure 0·006, *o*-Methoxybenzoesäure 0·0081), in *m*-Stellung um 4 bis 11% (Anissäure 0·0032, Veratrumsäure 0·00361; *p*-Oxybenzoesäure 0·00286, Vanillinsäure 0·00298); Methoxyl in Parastellung zum Carboxyl erniedrigt K auf die Hälfte bis ein Drittel (Benzoesäure 0·006,

[1] Monatshefte für Chemie, *18*, 462 (1897).

[2] Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 268 (1889).

Anissäure 0·0032; *m*-Oxybenzoesäure 0·0087, *i*-Vanillinsäure 0·00318). Einen im gleichen Sinne liegenden, aber stärkeren Einfluss des Methoxyls findet man beim Vergleich der Phtalmethylestersäure ($K = 0·0656$) mit den Hemipinmethylestersäuren. Durch Eintritt von zwei Methoxylen in die Phtalmethylestersäure, und zwar in Ortho- und Metastellung zum freien Carboxyl entsteht die β-Hemipinmethylestersäure ($K = 0·130$); die Constante der Phtalmethylestersäure wird durch diese Substitution verdoppelt. Durch Eintritt von zwei Methoxylen in Meta- und Parastellung zum freien Carboxyl gelangt man zur α-Hemipinmethylestersäure ($K = 0·016$); die Constante sinkt auf ein Viertel.[1]

Nun findet sich zwischen den Carboxylen und Methoxylen der Hemipinsäure eine Orthostellung, zwei Metastellungen und eine Parastellung, in der *m*-Hemipinsäure dagegen zwei Meta- und zwei Parastellungen. Beim Übergang von der Hemipinsäure zur *m*-Hemipinsäure wird daher eine Orthostellung durch eine Parastellung ersetzt. Demgemäß sollte die *m*-Hemipinsäure schwächer sein als die Hemipinsäure; es wurde aber das umgekehrte gefunden. Ich habe daher die Leitfähigkeit der Hemipinsäure aus Narkotin, beziehungsweise Opiansäure nochmals gemessen, bin aber zu ähnlichen Resultaten gekommen wie Kirpal.

$$\mu_\infty = 374, \quad W = 4 \times 10^{-6}$$

v	16·01	32·04	64·12	128·4	257·1	515·1
μ	43·81	62·26	85·66	114·5	149·2	188·3
m	0·1171	0·1664	0·2290	0·3061	0·3990	0·5035
K	0·097	0·104	0·106	0·105	0·103	0·099

$$K = 0·103$$

Da das verwendete Wasser nicht gut und die Substanz nicht frisch umkrystallisiert worden war, betrachte ich die Werte von Kirpal ($K = 0·110$) als genauer. Die zweibasische Dissociation ist nach den Messungen von Kirpal bei $v = 1024$ noch kaum merklich.

---

[1] Die benützten Zahlen sind von Ostwald (Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 418 [1889]) ermittelt worden; nur die Constante der Phtalestersäure stammt von Walker (J. chem. soc., *61*, 715 [1892]).

Das auffällige Verhältnis der *K*-Werte der isomeren Hemipinsäuren bleibt also bestehen. Es scheint, dass für die Abhängigkeit der *K*-Werte von der Constitution bei mehrfacher Substitution bisweilen Abweichungen von den bei einfacher Substitution geltenden Regeln auftreten. Zu den specifischen Wirkungen mehrfacher Substitution gehört ja auch der von Ostwald[1] hervorgehobene Einfluss der doppelten Orthosubstitution.

12. α-Hemipin-*n*-propylestersäure.

Die Leitfähigkeit der beiden Hemipinpropylestersäuren ist bereits von Meyerhoffer gemessen und von mir zur Berechnung der *K*-Werte verwendet worden.[2] Indes mussten die erhaltenen Werte wegen der Möglichkeit erheblicher Verseifung bei der Auflösung als nicht ganz zuverlässig betrachtet werden. Da ich noch kleine Mengen dieser Stoffe besaß, habe ich die Messungen wiederholt. Für die α-Säure wurde Folgendes gefunden:

$$\mu\infty = 372$$

v	510·9	1023
μ	88·85	117·0
m	0·2387	0·3146
K	0·0146	0·0141

$$K = 0·0144$$

Das Ergebnis sichert den von mir früher auf unsicherer Grundlage geschätzten Wert $K = 0·014$.

13. β-Hemipin-*n*-propylestersäure.

$$\mu\infty = 372$$

v	255·5	511·6	1025
μ	142·6	183·0	225·8
m	0·3831	0·4919	0·6067
K	0·0931	0·0931	0·0913

$$K = 0·093$$

---

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 250, 257, 269 (1889).

[2] Monatshefte für Chemie, *16*, 126 (1895).

Der Wert ist etwas höher als der früher angegebene ($K = 0\cdot0858$) und ist als zuverlässiger zu betrachten. Die Abweichung ist übrigens nicht erheblich. Vielleicht sind auch die angegebenen K-Werte für die Hemipinäthylestersäuren um eine Kleinigkeit zu niedrig.

14. Bromterephtalsäure.

Die Darstellung der Präparate geschah durch Dr. K. Bittner, mit dem ich die Veresterung der Bromterephtalsäure untersucht habe.[1] Die freie Säure gab folgende Werte:

$$\mu_\infty = 377$$

v	254·8	510	1020
μ	263·3	311·3	359·5
m	0·6982	0·8256	0·9533
K	0·634	0·767	1·91

Diese Versuchsreihe ließ es als möglich erscheinen, dass sich die Säure bei $v = 255$ bereits im Gebiete der zweibasischen Dissociation befinde; es wurde daher noch eine Lösung von größerer Concentration untersucht.

v	169·6	339·4	679·3	1360[2]
μ	236·5	285·0	332·5	410·8
m	0·6270	0·7557	0·8816	1·09
K	0·621	0·689	0·966	—

Der Vergleich der beiden Reihen lässt erkennen, dass die zweibasische Dissociation bei $v = 255$ nicht erheblich ist. Daher ist

$$K = 0\cdot62.$$

15. Bromterephtal-α-methylestersäure.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 145°. Die Stellung der Seitenketten wurde aus der Leitfähigkeit erschlossen; sie ist $COOH : Br : COOCH_3 = 1:3:4$.

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 638 (1900).
[2] $t = 25\cdot12°$.

$\mu\infty = 376$

v	471·4	943[1]	1888
μ	127·8	166·1	207·3
m	0·3397	0·4413	0·5513
K	0·0371	0·0370	0·0359

$K = 0·0371$.

16. Bromterephtal-β-methylestersäure.

Schmelzpunkt 164°, Stellung der Seitenketten COOH : Br : $COOCH_3$ = 1 : 2 : 4.

$\mu\infty = 376$

v	260	520[2]	1041
μ	249·6	289·4	316·9
m	0·6637	0·7695	0·8428
K	0·504	0·494	0·434

$K = 0·50$.

17. Nitroterephtalsäure.

Das Präparat rührte von einer von mir ausgeführten Darstellung her.[3]

$\mu\infty = 376$

v	31·97	63·96	128·03	256·35	513·3
μ	199·3	248·1	293·0	333·9	377·1
m	0·5299	0·6597	0·7790	0·8898	1·0028
K	1·87	2·00	2·14	2·80	—

Die Zahlen verrathen das Auftreten der zweibasischen Dissociation. Ich habe daher noch eine Lösung mit $v = 20·46$ untersucht. Diese ist zwar bei 25° bereits übersättigt. Daher wurde das erstemal wegen Auskrystallisierens im Widerstandsgefäß $K = 1·48$ gefunden. Aber bei einer zweiten Versuchsreihe konnte das Auskrystallisieren vermieden werden.

---

[1] $t = 24·84°$.
[2] $t = 24·87°$.
[3] Monatshefte für Chemie, *21*, 622 (1900).

v	20·46	40·93	81·93	164·0	328·5	658·2	1319
μ	171·7	216·6	264·0	312·0	348·7	395·7	434·6
m	0·4566	0·5759	0·7020	0·8294	0·9274	1·052	1·155
K	1·875	1·91	2·02	2·46	3·61	—	—

Bei $v = 32$ ist daher die zweibasische Dissociation noch nicht merklich. Daraus folgt

$$K = 1 \cdot 87.$$

18. Nitroterephtal-α-methylestersäure.

Die Estersäuren der Nitroterephtalsäure sind von mir dargestellt worden; die diesbezüglichen Versuche werden ungefähr gleichzeitig mit dieser Mittheilung veröffentlicht.

Die zu den Messungen verwendete α-Estersäure schmolz bei 174 bis $175^1/_2°$. Die Stellung der Substituenten ist in folgender Weise anzunehmen: $COOH : NO_2 : COOCH_3 = 1:3:4$. Eine Lösung mit $v = 256$ krystallisiert noch bei Zimmertemperatur. Ob sie für 25° auch noch übersättigt ist, habe ich nicht ermittelt.

$$\mu\infty = 375$$

v	256·7	513·6	1028
μ	133·6	173·2	213·2
m	0·3563	0·4618	0·5684
K	0·0768	0·0771	0·073

$$K = 0 \cdot 0770.$$

19. Nitroterephtal-β-methylestersäure.

Schmelzpunkt 133 bis 134°. Stellung der Substituenten $COOH : NO_2 : COOCH_3 = 1:2:4$.

$$\mu\infty = 375$$

v	63·97	128·0	256·2	513·0	1027
μ	247·4	287·2	317·2	342·3	355·4
m	0·6579	0·7654	0·8456	0·9126	0·9474
K	1·98	1·95	1·81	1·86	1·66

$$K = 1 \cdot 90$$

20. Oxyterephtalsäure.

Die Veresterung dieser Säure habe ich mit Dr. K. Bittner untersucht.[1] Die von mir verwendete, von Bittner dargestellte Säure enthielt noch eine Spur Aminoterephtalsäure, da die Lösung sehr schwach blau fluorescierte.

Die Leitfähigkeit ist bereits von Ostwald[2] gemessen worden. Seine mit $v = 256$ beginnende Reihe lässt über den Beginn der zweibasischen Dissociation einige Unsicherheit bestehen. Ich habe mich daher bemüht, concentriertere Lösungen herzustellen; doch war das nur in geringem Maße möglich. Lösungen mit $v = 128$ krystallisieren bei 25°.

$$\mu\infty = 377$$

	I. Versuchsreihe			II. Versuchsreihe		
v	195·2	390·5	781·8	206·4	413·0	826·8
μ	191·7	241·1	291·0	195·2	242·4	292·3
m	0·5082	0·6393	0·7714	0·5175	0·6429	0·7750
K	0·269	0·290	0·333	0·269	0·280	0·323

$$K = 0·269$$

Da Ostwald für $v = 256$ $K = 0·277$ gefunden hat, bin ich geneigt anzunehmen, dass bei $v = 200$ die zweibasische Dissociation noch nicht merkbar ist; auf dieser Annahme beruht obiger Wert. Ostwald hat $K = 0·25$ geschätzt.

21. Oxyterephtal-α-methylestersäure.

Die Stellung der Substituenten in dieser Estersäure ist $COOH:OH:COOCH_3 = 1:3:4$; dieser Schluss wurde auf Grund der Ähnlichkeit der isomeren β-Estersäure mit der Salicylsäure hinsichtlich der Eisenreaction und der Löslichkeit in Chloroform gezogen, während die α-Estersäure sich in diesen Beziehungen von der Salicylsäure unterscheidet.

Für die Leitfähigkeitsbestimmung diente mir eine Probe, die ich durch Herrn mag. pharm. F. Gehringer darstellen

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 646 (1900).

[2] Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 377 (1889).

ließ und nochmals aus Wasser umkrystallisierte; der Schmelzpunkt lag bei 206 bis 208°. Lösungen mit $v = 500$ krystallisieren bei Zimmertemperatur; die Estersäure ist daher bei Zimmertemperatur erheblich schwerer löslich als die freie Säure.

$$\mu\infty = 375$$

v	910	1820
μ	141·3	181·8
m	0·3767	0·4846
K	0·0250	0·0250

$$K = 0\cdot0250$$

22. Oxyterephtal-β-methylestersäure.

Die Stellung der Substituenten ist $COOH : OH : COOCH_3 = 1:2:4$. Für die Messungen habe ich ein von Dr. Bittner stammendes Präparat nochmals aus Wasser umkrystallisiert; der Schmelzpunkt lag bei 175 bis 176½°.

$$\mu\infty = 375$$

v	255·65	511·9	1026[1]
μ	209·0	253·8	294·9
m	0·5570	0·6764	0·7860
K	0·274	0·276	0·282

$$K = 0\cdot277.$$

Die Leitfähigkeiten der beiden Oxyterephtalestersäuren bestätigen die aus anderen Gründen aufgestellten Constitutionsformeln; wie es sein muss, hat jene Estersäure die größere Constante, bei der schon früher Orthostellung des Hydroxyls zum freien Carboxyl angenommen worden war.

23. Papaverin-β-methylestersäure.

Die Estersäuren der Papaverinsäure sind von Goldschmiedt, Schranzhofer und Kirpal dargestellt worden. Die Leitfähigkeit der Papaverinsäure ist von Ostwald[2] und

---

[1] $t = 25\cdot12°$.

[2] Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 398 (1889).

Kirpal[1] gemessen worden. Ostwald schätzt ihr K zu 0·9. Kirpal[2] hat auch das Leitvermögen der Papaverinmethylestersäuren gemessen; doch ist bei der Bereitung seiner Lösungen jedenfalls erhebliche Verseifung eingetreten, da die Leitfähigkeiten für $v = 1024$ den Grenzwert für unendliche Verdünnung beträchtlich übersteigen. Kirpal hebt selbst die aus der Möglichkeit partieller Verseifung folgende Unsicherheit seiner Zahlen hervor. Ich habe daher die Messungen wiederholt. Herr Prof. G. Goldschmiedt hatte die Güte, mir zu diesem Zwecke kleine Proben von Papaverinsäure und als unrein bezeichneter β-Estersäure zur Verfügung zu stellen, aus denen ich die Estersäuren rein dargestellt habe. Über die hiebei gemachten Beobachtungen berichte ich in einer anderen Mittheilung.

Bestimmungen der Leitfähigkeit der β-Estersäure an Lösungen, die durch Erwärmen bereitet worden waren, ergaben folgende Werte:

$$\mu_\infty = 372, \quad W = 1 \cdot 6 \times 10^{-6}$$

Versuchsreihe	I	I	II	II	III	III
v	644·0	1289	805	1610	474	948
μ	311·8	332·0	312·7	334·8	295·6	325·3
m	0·8380	0·8920	0·8406	0·8995	0·7943	0·8740
K	0·673	0·572	0·551	0·500	0·647	0·639

Für die Versuchsreihe I diente ein Präparat vom Schmelzpunkt 156 bis 157°, welches durch Umkrystallisieren der von Prof. Goldschmiedt übersandten β-Estersäure erhalten worden war, für II ein Präparat gleicher Herkunft vom Schmelzpunkt 155 bis 156½, für III eine durch Verseifung des Neutralesters erhaltene Probe vom Schmelzpunkt 153 bis 155°.

Man sieht wohl, dass die Versuchsreihe II die niedrigsten K-Werte gab; das ist jene Reihe, bei der die Anfangslösung am verdünntesten war. In diesem Falle gieng das Lösen natürlich am raschesten, und es trat daher die geringste Verseifung

[1] Monatshefte für Chemie, *18*, 466 (1897).

[2] A. a. O. S. 465.

ein. Man konnte aber wohl annehmen, dass alle drei Reihen von der Verseifung beeinflusst waren, wenn auch die moleculare Leitfähigkeit nie (wie bei Kirpal) über den Grenzwert stieg. Dass die Verseifung auch bei Zimmertemperatur mit erheblicher Geschwindigkeit fortschritt, zeigte sich dadurch, dass die Lösung $v = 805$ (Reihe II) nach mehrstündigem Stehen $\mu = 316 \cdot 4$, $K = 0 \cdot 601$ gab.

Ich habe daher noch eine Lösung durch zwanzigstündiges Stehen bei Zimmertemperatur bereitet, deren Gehalt durch Titration bestimmt wurde. Die verwendete Substanz war von mir nach der Methode von Goldschmiedt und Schranzhofer aus Papaverinsäureanhydrid dargestellt worden und schmolz bei $156^1/_2$°.

v	593	1190
μ	280·2	303·2
m	0·7530	0·8147
K	0·39	0·30

$$K = 0 \cdot 39$$

Ich glaube, dass dieser K-Wert äußerstenfalls um etwa 20% falsch ist. Die v sind höchstens um 1% fehlerhaft, was die Constante um 5% ändern kann. Der aus der Verseifung während des Auflösens herrührende Fehler ist jedenfalls größer, dürfte aber nach den über die zeitliche Änderung der Lösungen gemachten Erfahrungen erheblich unter 15% bleiben. Jedenfalls sind noch weitere Versuche wünschenswert; mein Material reichte dafür nicht aus.

24. Papaverin-γ-methylestersäure.

Ich führe zuerst Beobachtungen an Lösungen an, die durch Erwärmen bereitet wurden.

$$\mu_\infty = 372$$

Lösung	I	I	II	II	II *a*
v	638·0	1276	507·9	1016	507·9
μ	320·1	337·4	314·5	334·5	318·8
m	0·8602	0·9066	0·8450	0·8986	0·8566
K	0·83	0·68	0·91	0·78	1·00

Lösung	III	III	IV
v	782	1564	761·5
μ	323·9	340·8	324·4
m	0·8704	0·9160	0·8718
K	0·75	0·64	0·78

Für die Lösungen I bis III diente Substanz, die nach der Vorschrift von Goldschmiedt und Kirpal aus der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure dargestellt worden war, für IV Substanz, die aus dem Neutralester durch Halbverseifung gewonnen worden war.

Lösung II *a* ist Lösung II, nachdem sie einen Tag stehen geblieben war. Der Unterschied der Werte von II ($v = 507·9$) und II *a* zeigt den Einfluss der fortschreitenden Verseifung bei Zimmertemperatur.

Auch hier tritt, wie bei der β-Säure, die Erscheinung auf, dass die Constante umso kleiner gefunden wird, je verdünnter die Anfangslösung ist. Dann geht eben die Auflösung der gewogenen Substanz rascher, und daher ist die Verseifung geringer. Man hat:

v	782	761·5	638·0	507·9
K	0·75	0·78	0·83	0·91

Ein einigermaßen richtiger Wert von K konnte daher nur mit einer ohne Erwärmen bereiteten Lösung gewonnen werden. Eine aus Substanz vom Schmelzpunkte $195^1/_2$ bis 197° durch 18stündiges Stehen bei Zimmertemperatur bereitete Lösung gab bei $t = 24·87°$:

v	910
μ	322·0
m	0·8652
K	0·61.

Der Wert $K = 0·61$ ist wieder um etwa 20% unsicher. Der Fehler der Volumbestimmung kann 2% erreichen, da nur 200 cm^3 Lösung mit ungefähr $^1/_{20}$ normaler Barytlösung titriert wurden. Das kann die Constante um 10% beeinflussen. Dazu kommt der Fehler aus der Verseifung während des Auflösens. Der letztere Fehler beeinflusst die Constanten der β- und der

γ-Estersäure jedenfalls im gleichen Sinne. Man kann daher auf Grund der Messungen an kalt bereiteten Lösungen mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit behaupten, dass (entgegen den Messungen von Kirpal) die Constante der γ-Estersäure größer ist als die der β-Estersäure. Meine Messungen an warm bereiteten Lösungen zeigen das gleiche, sind aber selbstverständlich viel weniger beweisend.

Das von mir ermittelte Verhältnis der Constanten der beiden Estersäuren stimmt auch besser mit den Formeln der beiden Estersäuren überein als das umgekehrte. Nach Goldschmiedt und Kirpal[1] sind die Formeln:

β-Estersäure: Pyridinring (N oben) mit $COC_6H_3(OCH_3)_2$, $COOCH_3$, $COOH$

γ-Estersäure: Pyridinring (N oben) mit $COC_6H_3(OCH_3)_2$, $COOH$, $COOCH_3$

Dass die γ-Estersäure die stärkere ist, ist zu erwarten, weil in ihr zwei negativierende Gruppen ($COOCH_3$ und Dimethoxybenzoyl) in Orthostellung zum freien Carboxyl stehen, in der β-Säure dagegen nur eine, während der zweite Orthosubstituent Wasserstoff ist. Dazu kommt, dass hinsichtlich der Stellung des Stickstoffes zum freien Carboxyl die γ-Estersäure der Nicotinsäure, die β-Säure der *i*-Nicotinsäure entspricht. Nun ist aber die Constante der Nicotinsäure größer als die der *i*-Nicotinsäure.[2] Man könnte es vielleicht auffällig finden, dass der Unterschied der Constanten der Papaverinestersäuren nicht größer ist. Es ist aber in Betracht zu ziehen, dass der Unterschied der Constanten der β- und γ-Pyridincarbonsäure nicht groß ist (0·00137, beziehungsweise 0·00109), und dass die Gruppe *m*-*p*-Dimethoxybenzoyl vermuthlich nur schwach negativierend wirkt, entsprechend dem Umstande, dass Veratrumsäure (*m*-*p*-Dimethoxybenzoesäure, $K = 0\cdot0036$) schwächer ist als Benzoesäure ($K = 0\cdot006$).[3]

---

1 Monatshefte für Chemie, *17*, 496 (1896).

2 Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 386 (1889).

3 Ebendort S. 246, 267.

25. *m*-Sulfobenzoesäure.

Dieses Präparat wurde von Fräulein M. Furcht dargestellt, welche gegenwärtig mit der Untersuchung der Veresterung dieser Säure beschäftigt ist. Die Substanz war nicht ganz rein und enthielt insbesondere etwas Asche. Ich gebe daher die Messungen mit einigem Vorbehalt.

$\mu\infty$ ist nach den Ostwald'schen Regeln geschätzt, obwohl Sulfosäuren sich diesen Regeln nicht genau anschließen.[1] Die Größe der von Ostwald[2] beobachteten Abweichungen sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	μ_1	μ_2	μ_3
Benzolsulfosäure	358·6	358·4	355·3
m-Nitrobenzolsulfosäure	355·6	356·6	354
Naphtalinsulfosäure	351·7	356·2	352
Pseudocumolsulfosäure	352·6	353·0	351

Die Zahlen beziehen sich auf Siemenseinheiten. μ_1 bedeutet die moleculare Leitfähigkeit der Säuren für $v = 1024$, μ_2 die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, berechnet aus der Leitfähigkeit der Natronsalze durch Addition von 277·8,[3] μ_3 die nach den Ostwald'schen Regeln nach der Zahl der Atome in der Molekel geschätzte Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung. Man sieht wohl, dass μ_3 fast immer kleiner ist als μ_1 und μ_2, obwohl es gleich μ_2 und größer als μ_1 sein sollte. Der Fehler von μ_3 beträgt durchschnittlich etwa 3 Einheiten; da die Unsicherheit der Zahlen 1 bis 2 Einheiten beträgt, ist der Fehler von μ_3 nicht sehr erheblich. Mir war bei der Wahl von $\mu\infty$ der Umstand maßgebend, dass bei einem der *m*-Sulfobenzoesäure besonders nahestehenden Körper, nämlich der im folgenden zu besprechenden *m*-Sulfosäure des Benzoesäuremethylesters, das aus der Atomzahl geschätzte $\mu\infty$ um zwei Einheiten größer ist als die Leitfähigkeit bei $v = 1397$ und daher in diesem Falle als ziemlich richtig zu betrachten ist.

[1] Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, *2*, 851 (1888).
[2] Zeitschr. für physik. Chemie, *1*, 77, 82 (1887).
[3] Ostwald, Lehrb. der allg. Chemie, 2. Aufl. II[1], S. 693.

$\mu\infty = 377$

v	11·27	22·56	45·21	90·60	181·6
μ	324·3	343·9	354·9	368·9	389·3
m	0·8598	0·9120	0·9410	0·9782	1·032
K	46·8	41·9	33·2	48	—
k	1·69	2·08	2·30	4·66	—

v	364·3	731·0	1467 [1]	2946 [1]
μ	399·8	418·1	435·1	464·2
m	—	—	—	—
K	—	—	—	—
k	—	—	—	—

$K = 40?$

k bedeutet die Dissociationsconstante nach der Formel von van t' Hoff für starke Elektrolyte:[2]

$$\frac{m^{\frac{3}{2}}}{(1-m)\sqrt{v}} = k.$$

Die m-Sulfobenzoesäure befindet sich bei $v = 180$ im Gebiete der zweibasischen Dissociation. Obwohl sie eine recht starke Säure ist, befolgt sie bis $v = 90$ annähernd das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz. Um dies zu zeigen, habe ich mit $K = 44$ die Werte von μ und m berechnet. Die Ergebnisse sind:

v	m berechnet	m gefunden	μ berechnet	μ gefunden
11·27	0·8531	0·8598	321·7	324·3
22·56	0·9154	0 9120	345·2	343·9
45·21	0·9541	0·9410	359·9	354·9
90·60	0·9761	0·9782	368·1	368·9

Ostwald[3] hat bereits erwähnt, dass starke organische Säuren in manchen Fällen eine Übereinstimmung mit der Dissociationsformel zeigen, welche sich innerhalb der Fehlergrenzen hält.

---

[1] $t = 25·12°$.

[2] Zeitschr. für physik. Chemie *18*, 301, (1895).

[3] Lehrb. der allg. Chemie, 2. Aufl. II[1], 695.

Die van t' Hoff'sche Formel scheint nach der gegebenen Berechnung bei der *m*-Sulfobenzoesäure völlig zu versagen, da die *k*-Werte einen ausgesprochen aufsteigenden Gang zeigen. Das ist auffallend bei einer Säure, die stärker dissociiert ist als äquimoleculare Chlorkaliumlösungen. Indes lässt sich die Unbrauchbarkeit der van t' Hoff'schen Formel im vorliegenden Falle nicht mit Sicherheit behaupten, da die Werte der Constanten sehr von $\mu\infty$ abhängen. Ich will dies an den Messungen von Ostwald[1] an der Benzolsulfosäure zeigen.

Die folgenden Leitfähigkeiten beziehen sich auf Siemenseinheiten. Da $\mu_{1024} = 358\cdot6$ ist, kann $\mu\infty$ kaum kleiner als 360 sein. Aus der Atomzahl würde sich $\mu\infty = 355\cdot3$, aus der Leitfähigkeit des Natriumsalzes $\mu\infty = 358\cdot4$ ergeben. Ich habe die Berechnung für die Werte 360, 362 und 366 durchgeführt.

v	32	64	128	256	512	1024
μ	326·0	336·9	344·8	353·3	357·2	358·6
			Für $\mu\infty = 360$:			
m	0·9056	0·9358	0·9578	0·9815	0·9923	0·9960
K	27	21	17	20	25	24
k	1·61	1·76	1·96	3·29	5·67	7·77
			Für $\mu\infty = 362$:			
m	0·9006	0·9308	0·9526	0·9762	0·9868	0·9906
K	25	20	15	16	14	10
k	1·52	1·62	1·73	2·53	3 28	3·28
			Für $\mu\infty = 366$:			
k	1·36	1·39	1·39	1·71	1·78	1·50

Die Benzolsulfosäure ist stärker dissociiert als Kaliumchlorat.[2] Für $\mu\infty = 360$ folgt sie dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetze mit genügender Annäherung. Die *k*-Werte nach van t' Hoff steigen stark an. Wählt man aber $\mu\infty$ größer, so bekommen die *K*-Werte den bekannten absteigenden Gang,

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *1*, 76 (1887).

[2] Vergl. die Dissociationsgrade des Kaliumchlorats bei Rudolphi, Zeitschr. für physik. Chemie, *17*, 394 (1895).

der bei gut untersuchten, starken Elektrolyten regelmäßig auftritt; dagegen tritt das Ansteigen der k-Werte zurück und ist bei $\mu\infty = 366$ nicht mehr deutlich ausgesprochen.

Unter diesen Umständen sind Präcisionsmessungen an Sulfosäuren von großem Interesse. Für die Theorie der Abweichungen vom Ostwald'schen Verdünnungsgesetze ist es von hoher Wichtigkeit, zu wissen, ob die Abweichungen lediglich von der Ionenconcentration oder auch von der chemischen Natur der Ionen abhängen. Einige Thatsachen scheinen auf die letztere Möglichkeit hinzudeuten.

26. *m*-Sulfobenzoe-α-methylestersäure.

Die beiden Estersäuren der *m*-Sulfobenzoesäure wurden von Fräulein M. Furcht dargestellt; Näheres hierüber wird später mitgetheilt werden.

Der Schmelzpunkt der α-Estersäure liegt bei 138°; das zu den Messungen verwendete Präparat schmolz bei 134 bis 136°. Die Constitutionsformel ist $C_6H_4(COOH)(SO_3CH_3)$. Die Lösungen sind wegen Verseifung nicht haltbar. Das ist auch nicht anders zu erwarten. Denn die Sulfonsäureester werden überhaupt durch Wasser leicht verseift; bei dem vorliegenden Körper wird die Verseifung außerdem durch die aus dem Carboxyl gebildeten Wasserstoffionen beschleunigt.

Bei allen Estersäuren ist die Verseifung durch Wasser ein durch Autokatalyse beeinflusster Vorgang. Doch wird hiedurch in den meisten Fällen keine auffällige Unbeständigkeit der wässerigen Lösungen bei Zimmertemperatur herbeigeführt.

Durch Erwärmen bereitete Lösungen geben völlig unbrauchbare Werte, wie aus folgenden zwei Beispielen ersichtlich ist:

$$\mu\infty = 375$$

v	321·4	258·1
μ	199·2	342·1
m	0·5310	0·9120
K	0·187	3·66

Der definitive Versuch wurde durch Auflösen einer gewogenen Substanzmenge in der Kälte gemacht. Die Lösung



dauerte $4^3/_4$ Stunden. Dann wurde die zeitliche Änderung der Leitfähigkeit beobachtet.

$$v = 651$$

Zeit (Minuten)	μ	m	K
0	198·6	0·5293	0·0914
22	202·2	0·5391	—
51	207·5	0·5534	—
89	215·1	0·5736	—
129	222·4	0·5927	—
204	236·4	0·6301	—
225[1]	239·7	0 6389	0·174

Bei völliger Verseifung müsste $\mu = 413$ werden.

Die Änderung der Leitfähigkeit geht in dem untersuchten Intervalle ungefähr proportional der Zeit. Zu Beginn der Auflösung geht die Verseifung jedenfalls langsamer vor sich, da sie ja bei Beginn der Lösung die Geschwindigkeit Null hat. Es wurde daher die Annahme gemacht, dass die bei Beginn der Messungen bereits eingetretene Verseifung denselben Betrag erreicht, den sie gehabt hätte, wenn die Lösung augenblicklich erfolgt wäre und die Lösung dann die Hälfte der wirklich zur Lösung erforderlichen Zeit gestanden wäre. Unter dieser Annahme kann man für $v = 651$ schätzen: $\mu = 180·3$, $m = 0·4808$ und

$$K = 0·068.$$

Leider wurde unterlassen zu untersuchen, ob die Lösung in der Vorrathsflasche sich in gleichem Maße geändert hat wie im Widerstandsgefäß. Ein Einfluss der Elektroden ist nicht undenkbar.

27. *m*-Sulfobenzoe-β-methylestersäure.

Schmelzpunkt 65°, Formel $C_6H_4(COOCH_3)(SO_3H)$. Schmelzpunkt der zu den Messungen verwendeten Probe 56 bis 62°. Die Auflösung trat bei Zimmertemperatur fast augenblicklich ein.

[1] $t = 25·12°$.

$\mu_\infty = 375$

v	43·21	86·54	173·4	347·5	696·7	1397
μ	341·8	356·6	362·9	364·0?	369·1	373·2
m	0·9114	0·9504	0·9674	0·9703?	0·9838	0·9948
K	22	21	17	9?	9	14
k	1·49	2·01	2·22	1·73?	2·28	5·10

$K = 20?$

k bedeutet wieder die Constante nach der van t' Hoff'schen Formel.

μ_∞ ist wie in den anderen Fällen nach der Atomzahl geschätzt; es ist mit dem gefundenen μ_{1397} vereinbar.

Das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz steht mit den Versuchen in annäherndem Einklange. Mit $K = 22$ berechnen sich folgende Werte:

v	m berechnet	m gefunden	μ berechnet	μ gefunden
43·21	0·912	0·911	342·3	341·8
86·54	0·952	0·950	357·3	356·6
173·4	0·975	0·967	365·8	362·9
347·5	0·987	0·970?	370·4	364·0?
696·7	0·994	0·984	372·8	369·1
1397	0·996	0·995	373·8	373·2

Bezüglich der Anwendung der van t' Hoff'schen Formel gilt das bei der freien Sulfosäure Gesagte. Für den gewählten Wert von μ_∞ gilt die Formel nicht, da die Constanten rasch ansteigen. Aber es ist nicht ausgeschlossen, dass μ_∞ höher gewählt werden muss; dadurch würden sich die Zahlen zu Gunsten der van t' Hoff'schen und zu Ungunsten der Ostwald-schen Formel verschieben.

Die Lösung $v = 1397$ erleidet bei 25° keine rasche Verseifung. In $^3/_4$ Stunden sank der Widerstand um 0·61%. Da aber gleichzeitig die Temperatur um 0·25° gestiegen war, kann die Widerstandsänderung lediglich durch die Temperaturänderung bewirkt worden sein.

28. *s*-Tribrombenzoesäure.

Da ich von einer früheren Arbeit her[1] ein reines Präparat besaß, reihe ich seine Leitfähigkeit hier an, obwohl sie eigentlich nicht in den Rahmen dieser Abhandlung gehört.

$$\mu\infty = 379$$

v	128·6	257·2	514·9	1031
μ	324·5	347·1	361·9	373·2
m	0·8558	0·9156	0·9546	0·9842
K	3·95	3·86	3·90	5·95[2]

$$K = 3.90$$

Nach Ostwald[3] ist die Constante der *o*-Brombenzoesäure (0·145) 24mal so groß als die der Benzoesäure. Die Constante der *s*-Tribrombenzoesäure ist 27mal so groß als die der *o*-Brombenzoesäure. Der Einfluss der beiden hinzukommenden Bromatome lässt sich nicht trennen. Denn der Factor des zweiten in *o*-Stellung eintretenden Broms kann größer sein als der des ersten, ähnlich wie es bei der Dibromgallussäure[4] der Fall ist; der Factor des Broms in *p*-Stellung ist unbekannt.

Man könnte mit Rücksicht darauf, dass Chlor in *p*-Stellung die Constante auf das 1·55fache erhöht, und dass Brom meistens etwas schwächer negativiert als Chlor, den Factor für Brom in *p*-Stellung zu 1·4 schätzen. Dann würde sich der Factor für das zweite Brom in *o*-Stellung zu 19 ergeben, also kleiner als für das erste Brom. Dann läge ein Fall vor, wo (abweichend von der Dibromgallussäure) die doppelte *o*-Substilution nicht eine besonders große Verstärkung, sondern im Gegentheile eine Schwächung der Wirkung der einzelnen Substituenten hervorruft.

[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *18*, 217 (1897).

[2] Wegen der fast völligen Dissociation ist der Einfluss der Versuchsfehler auf den K-Wert sehr groß.

[3] Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 256 (1889).

[4] Ebendort S. 257.

Beziehungen zwischen den Affinitätsconstanten der freien Säuren und der Estersäuren.

In einer früheren Arbeit[1] habe ich gezeigt, dass die Affinitätsconstanten der Estersäuren mit den der dazugehörigen zweibasischen Säuren durch eine Beziehung von der Form $K_\alpha + K_\beta = aK$ verknüpft sind, wo K_α und K_β die Affinitätsconstanten der beiden isomeren Estersäuren, K die der freien Säure bedeuten. Bei symmetrischen Säuren ist $K_\alpha = K_\beta$. a ist der Factor, welcher den Einfluss des Ersatzes des ionisierbaren Wasserstoffes der einen sauren Gruppe durch Alkyl auf die Dissociationsconstante der freibleibenden sauren Gruppe ausdrückt. Von diesem Factor ist nach den Untersuchungen von Ostwald[2] zu erwarten, dass er für Säuren, welche dieselben sauren Gruppen in derselben Stellung enthalten, ungefähr denselben Wert hat. Dagegen ist eine Abhängigkeit der a-Werte von der Natur der sauren Gruppe (COOH, SO_3H etc.), von der Natur des Alkyls und von der gegenseitigen Stellung der sauren Gruppen möglich.

Die Beobachtungen an Dicarbonsäuren, welche in meiner früheren Abhandlung benützt wurden, haben a-Werte ergeben, welche in der Regel auch bei Säuren mit verschiedener Stellung der Carboxyle von derselben Größenordnung waren; auch die a-Werte für Methyl- und Äthylestersäuren erwiesen sich als wenig voneinander verschieden.

Im folgenden soll nun geprüft werden, wie sich die neu hinzugekommenen Beobachtungen zu dieser Regelmäßigkeit verhalten. Außerdem sind noch Beobachtungen von Ostwald,[3] hinsichtlich der Phenyllutidindicarbonsäure, einer symmetrischen Dicarbonsäure, benützt; die betreffenden K-Werte sind ziemlich unsicher. Für die Affinitätsconstante der Papaverinsäure wurde der von Ostwald[4] geschätzte Wert benützt. Ferner bedürfen die in meinen früheren Tabellen angegebenen

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 153 (1895).

[2] Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 170 ff. (1889).

[3] Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 394 (1889).

[4] Ebendort S. 398.

Werte für Hemipinsäure einer Abänderung; der damals benützte *K*-Wert für Hemipinsäure bezieht sich auf *m*-Hemipinsäure.[1]

Für **Methylestersäuren** ergeben sich folgende *a*-Werte:

	K	K_α	K_β	a
3-Nitrophtalsäure	1·31	0·21	1·6	1·38
Hemipinsäure	0·110	0·016	0·130	1·33
Bromterephtalsäure	0·62	0·0371	0·50	0·87
Nitroterephtalsäure	1·87	0·0770	1·90	1·06
Oxyterephtalsäure	0·269	0·0250	0·277	1·12
Papaverinsäure	0·9	0·39	0·61	1·11
m-Sulfobenzoesäure	40?	0·068	20?	0·5?

Hiezu kommen noch die in der früheren Mittheilung angegebenen *a*-Werte für Bernsteinsäure, Weinsäure, Phtalsäure und Kampfersäure. Für Carbonsäuren und deren Methylestersäuren ergibt sich der Mittelwert

$$a = 1 \cdot 07.$$

Der *a*-Wert für *m*-Sulfobenzoesäure ist wegen der Unsicherheit der Constanten in hohem Maße unsicher. Immerhin ist er aber in der Größenordnung mit den *a*-Werten aus Carbonsäuren vergleichbar. Dadurch wird wahrscheinlich gemacht, dass die *a*-Werte für die Alkylierung der Sulfogruppe sich von den *a*-Werten für die Alkylierung von Carboxylgruppen nicht allzusehr unterscheiden; das konnte nicht von vornherein als selbstverständlich betrachtet werden.

Vor kurzem sind Messungen von Bone und Sprankling[2] veröffentlicht worden, welche sich auf die Estersäuren einer *dreibasischen* Säure, der Tricarballylsäure, beziehen. Auch hier erhält man einen ähnlichen, wenn auch von dem Mittelwerte für Methylestersäuren von Carbonsäuren erheblich abweichenden Wert.

Von den drei Carboxylen der Tricarballylsäure $CH_2(COOH)-CH(COOH)-CH_2(COOH)$ sind zwei gleichwertig; ihre Affinitätsconstanten mögen mit K_1 bezeichnet werden. Das dritte

---

[1] Kirpal, Monatshefte für Chemie, *18*, 461 (1897).

[2] Chem. Centralblatt, *1902*, I, 111.

Carboxyl ist von den beiden anderen verschieden; seine Affinitätsconstante sei K_2. Dann ist die Affinitätsconstante der Tricarballylsäure

$$K = 2K_1 + K_2 = 0 \cdot 0220.$$

Es sind zwei isomere Monomethylestersäuren möglich. Nach Bone und Sprankling kommen ihnen die Affinitätsconstanten $K_\alpha = 0 \cdot 0075$ und $K_\beta = 0 \cdot 00935$ (Mittel aus den beiden angegebenen Zahlen 0·00925 und 0·00945) zu. Man darf wohl mit Bone und Sprankling der Estersäure mit der Constante 0·0075 die Constitution $CH_2(COOH)—CH(COOH)—CH_2(COOCH_3)$ zuschreiben.

Da im vorliegenden Falle die Estersäuren zweibasische Säuren sind, sind ihre Dissociationsconstanten als Summen der Dissociationsconstanten von zwei Carboxylen aufzufassen. Man kann nun wieder annehmen, dass die Alkylierung eines Carboxyls die Constanten der frei bleibenden Carboxyle um einen und denselben Factor a ändert, unabhängig von der Stelle, an der das Alkyl eintritt. Dann wird

$$K_\alpha = a(K_1 + K_2), \quad K_\beta = 2aK_1.$$

Unter Berücksichtigung der Gleichung $K = 2K_1 + K_2$ folgt durch Elimination von K_1 und K_2

$$a = \frac{2K_\alpha + K_\beta}{2K}.$$

Durch Einsetzung der Zahlenwerte erhält man $a = 0 \cdot 55$. Ähnliche und stärkere Abweichungen der a-Werte vom Mittelwerte haben sich bereits an den von mir früher aus Äthylestersäuren abgeleiteten Werten gezeigt (vergl. Malonsäure, Äthyl- und Diäthylmalonsäure, Maleïnsäure).

Vertauscht man die Constitutionsformeln der beiden Estersäuren, so wird $a = 0 \cdot 60$.

Die ebenfalls von Bone und Sprankling angegebenen Affinitätsconstanten der $\alpha\alpha$-Dimethyltricarballylsäure und ihrer Monomethylestersäuren lassen sich vorläufig für eine derartige Rechnung nicht benützen, da in diesem Falle drei Monomethylestersäuren möglich, aber anscheinend nur zwei bekannt sind.

Der in meiner früheren Arbeit gegebenen Tabelle für **Äthylestersäuren** symmetrischer Dicarbonsäuren sind folgende Äthylestersäuren symmetrischer und unsymmetrischer Dicarbonsäuren anzuschließen:

Säure	K	K_α	K_β	a
3,6-Dichlorphtalsäure	3·45	1·5	1·5	0·87
Hemipinsäure	0·110	0·0148	0·101	1·05
Phenyllutidindicarbonsäure ...	0·012	0·004	0·004	0·67

Als Mittelwert erhält man, wenn man die in der früheren Abhandlung mit einem Sterne bezeichneten Werte und außerdem den sehr unsicheren Wert für Phenyllutidindicarbonsäure weglässt, $a = 0·94$, wenn man dagegen, was wohl angemessener ist, nur die stark abweichenden a-Werte der Maleïnsäure und Diäthylmalonsäure weglässt,

$$a = 0·90.$$

Für die Hemipin**propylestersäuren** hat man $K = 0·110$, $K_\alpha = 0·0144$, $K_\beta = 0·093$, $a = 0·097$.

Die neu hinzugekommenen Beobachtungen bestätigen im allgemeinen die Resultate meiner früheren Arbeit. Nur sind die Schwankungen der a-Werte bei den Methylestersäuren, entsprechend dem größeren Beobachtungsmaterial größer geworden.

Dass die a-Werte **constitutiven Einflüssen** unterliegen, ist von vorneherein wahrscheinlich. Zu einer Formulierung derselben reichen die vorhandenen Beobachtungen nicht aus, zumal die Affinitätsconstanten und daher auch die a-Werte zum großen Theile mit für den vorliegenden Zweck sehr erheblichen Unsicherheiten behaftet sind. Immerhin sei darauf aufmerksam gemacht, dass die substituierten Phtalsäuren hohe Werte geben (1·33, 1·38), die substituierten Terephtalsäuren wesentlich kleinere (0·87 bis 1·12). Zwischen der Stärke der Säuren und den a-Werten ist kein Zusammenhang erkennbar.

Die von mir früher ausgesprochene Vermuthung, dass die a-Werte mit steigender **Kohlenstoffzahl des Alkyls** abnehmen, wird durch die neueren Beobachtungen nicht erschüttert. Zur Beurtheilung dieser Frage eignen sich die Mittelwerte von a wenig, da sie wegen der erwähnten constitutiven Einflüsse von der Natur der bei der Bildung des Mittels berücksichtigten Säuren abhängen. Ausschlaggebend sind Reihen von a-Werten, die man bei derselben Säure durch Eintritt verschiedener gesättigter Alkyle erhält. In der That zeigt sich sowohl bei der Hemipinsäure, als auch bei der Phtalsäure und Bernsteinsäure die Abnahme des a mit steigender Kohlenstoffzahl des Alkyls.

Als Abweichung von dieser Gesetzmäßigkeit könnte der Umstand betrachtet werden, dass Bethmann[1] für die Äthylestersäure der Cinchomeronsäure eine größere Affinitätsconstante angibt als für die Methylestersäure. Die a-Werte können in diesem Falle nicht angegeben werden, da die Cinchomeronsäure eine unsymmetrische Säure ist und die isomeren Estersäuren nicht bekannt sind. Vorläufig können die Affinitätsconstanten der Cinchomeronestersäuren nicht gegen die besprochene Regelmäßigkeit ins Treffen geführt werden, erstens, weil die analoge Constitution der bekannten Estersäuren, wenn auch wahrscheinlich, so doch bisher nicht bewiesen ist, und zweitens, weil die Constante der Methylestersäure sehr unsicher bestimmt ist.

Über die zweibasische Dissociation der Säuren.

Die zweibasischen Säuren bilden bekanntlich in mäßiger Verdünnung in der Regel nur einwertige Ionen in merklicher Menge. Erst bei steigender Verdünnung treten auch zweiwertige Ionen in größerem Maße auf; das äußert sich in einem starken Ansteigen der Affinitätsconstanten, wenn man diese nach der für einbasische Säuren giltigen Formel berechnet.

Bei welcher Verdünnung die zweibasische Dissociation merklich wird, hängt von der Constitution der Säure ab.

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, 5, 417 (1890).

Ostwald[1] hat aus theoretischen Erwägungen den Schluss gezogen, dass die zweibasische Dissociation schwerer eintritt, wenn die sauren Gruppen räumlich benachbart sind, als wenn sie weiter voneinander entfernt sind. Dieser Schluss ist durch die Erfahrung bestätigt worden.

Die vorliegenden Beobachtungen zeigen nun, dass die Leichtigkeit, mit der die zweibasische Dissociation eintritt, auch von der Stärke der Säuren abhängt. Je stärker eine Säure ist, bei umso kleinerer Verdünnung wird bei analoger Constitution die zweibasische Dissociation merklich.

Diese Gesetzmäßigkeit steht damit in Zusammenhang, dass die zweibasische Dissociation mit der Concentration der einwertigen Ionen steigt; letztere nimmt bei umso kleinerer Verdünnung große Werte an, je stärker die Säure ist. Nichtsdestoweniger ist die erwähnte Beziehung nicht selbstverständlich; denn die Wirkung auf die Merklichkeit der zweibasischen Dissociation, welche bei gegebener Verdünnung durch die Unterschiede in der Concentration der einwertigen Ionen hervorgebracht wird, könnte durch die Verschiedenheit der Constanten für die zweibasische Dissociation verwischt werden. Nach Smith[2] ist bei alkylierten Malonsäuren und Bernsteinsäuren »die Dissociationsconstante des zweiten Wasserstoffatoms einer substituierten Säure umso kleiner, je größer die Dissociationsconstante des ersten Wasserstoffatoms ist, d. h. der Einfluss der Substituenten auf die Dissociation der beiden Wasserstoffatome äußert sich im umgekehrten Sinne«. In den Fällen, wo die Smith'sche Regel zutrifft, wird also bei Einführung eines negativierenden Substituenten in eine zweibasische Säure die Constante des ersten Wasserstoffatoms größer, die des zweiten kleiner. Die Veränderung der ersten Constante begünstigt die zweibasische Dissociation, die der zweiten hemmt sie. Welche Wirkung überwiegt, lässt sich ohne Kenntnis der quantitativen Gesetze dieser Beeinflussungen nicht angeben. Es ist also ebensowohl möglich, dass bei der

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *9*, 553 (1892).

[2] Ebendort, *25*, 263 (1898).

stärkeren Säure die zweibasische Dissociation erst bei größerer Verdünnung merkbar wird als bei der schwächeren, wie. dass das Umgekehrte eintritt.

Dass bei verwandten Säuren die zweibasische Dissociation umso früher eintritt, je stärker die Säure ist, lässt sich zunächst an den substituierten Phtalsäuren darthun. Die Phtalsäure ($K = 0\cdot121$), 4-Oxyphtalsäure ($K = 0\cdot120$), Hemipinsäure ($K = 0\cdot110$) und *m*-Hemipinsäure ($K = 0\cdot145$) zeigen bei $v = 1024$ noch keine merkliche zweibasische Dissociation. Bei den stärkeren substituierten Phtalsäuren wird dagegen die zweibasische Dissociation früher merklich, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Säure	K	$\frac{K_{128}-K_{64}}{K}$	$\frac{K_{256}-K_{128}}{K}$	$\frac{K_{512}-K_{256}}{K}$	$\frac{K_{1024}-K_{512}}{K}$
4-Nitrophtalsäure	0·77	−0·04	0·10	0·02	**0·73**
3-Nitrophtalsäure	1·31	−0·02	−0·01	**0·19**	0·11
3-Chlorphtalsäure[1]	2·5	**0·28**	—	—	—
3, 6-Dichlorphtalsäure	3·45	**0·25**	1·2	—	—

K_{64} bezeichnet hier den bei $v = 64$ gefundenen Wert der Affinitätsconstante. Die vorstehenden Verhältnisse bedeuten also das Anwachsen der Affinitätsconstanten bei Verdoppelung der Verdünnung in Bruchtheilen des im Gebiete der einbasischen Dissociation giltigen Wertes der Affinitätsconstante. Die fettgedruckten Zahlen bedeuten den Beginn des stärkeren Ansteigens der Affinitätsconstanten. Die Zahlen werden naturgemäß von den Versuchsfehlern stark beeinflusst, lassen aber doch erkennen, dass die zweibasische Dissociation umso früher merklich wird, je größer die Affinitätsconstante ist.

Die gleiche Erscheinung zeigt sich noch deutlicher bei den substituierten Terephtalsäuren.

[1] Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 378 (1889).

Säure	K	$\frac{K_{128}-K_{64}}{K}$	$\frac{K_{256}-K_{128}}{K}$	$\frac{K_{512}-K_{256}}{K}$	$\frac{K_{1024}-K_{512}}{K}$
Oxyterephtalsäure[1]	0·269	—	—	0·05	**0·25**
Bromterephtalsäure	0·62	—	—[2]	**0·21**	1·8
Nitroterephtalsäure	1·87	0·07	**0·35**	—	—

Ebenso zeigt sich die Regelmäßigkeit bei den *i*-Phtalsäuren. Bei der *i*-Phtalsäure ($K = 0\cdot0287$) ist die zweibasische Dissociation bei $v = 1024$ nach der Messung von Ostwald[3] noch nicht merklich, bei der Trimesinsäure ($K < 0\cdot055$) dagegen nach den Messungen von Bethmann[4] schon unter $v = 55$. Dass die Constante der Trimesinsäure größer ist als die der *i*-Phtalsäure, ist allerdings nicht sicher, aber doch wahrscheinlich.

Die Kleinheit des Beobachtungsmateriales gestattet nicht, die Möglichkeit auszuschließen, dass außer der Entfernung der sauren Gruppen und der Stärke der Säuren noch andere Gesichtspunkte mit der Leichtigkeit des Eintretens der zweibasischen Dissociation in Verbindung zu bringen sind. Es ist daher auch denkbar, dass in einzelnen Fällen die hier aufgezeigte Regelmäßigkeit durch andere Umstände verdeckt wird, geradeso, wie bei den im Vorhergehenden aufgeführten substituierten Phtal- und Terephtalsäuren der Einfluss der Entfernung der Carboxyle durch die die Stärke der Säuren beeinflussenden Substituenten zwar nicht völlig aufgehoben, aber doch etwas verwischt wird. Viel reiner tritt der Einfluss der Entfernung der Carboxyle bei der Fumar- und Maleïnsäure hervor; in diesem Fall wird bei der schwächeren Säure (der Fumarsäure) die zweibasische Dissociation bei größerer Concentration merklich.

[1] Für die K-Werte bei den angegebenen Verdünnungen sind die Messungen von Ostwald (Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 377 (1889) benützt.

[2] $\frac{K_{340}-K_{170}}{K} = 0\cdot11.$

[3] Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 376 (1889).

[4] Ebendort, *5*, 398 (1890).

Auch in der Fettreihe findet sich, wenn nicht die Configuration Störungen hervorruft, bei verwandten Säuren die Beziehung, dass die zweibasische Dissociation bei umso größerer Concentration merklich wird, je stärker die Säure ist. Malonsäure[1] ($K = 0 \cdot 16$) und Dipropylmalonsäure[2] ($K = 1 \cdot 12$) zeigen bei $v = 1024$ noch keine merkliche zweibasische Dissociation, dagegen Dibenzylmalonsäure[3] ($K = 4 \cdot 1$) schon über $v = 256$ und Chlormalonsäure[4] ($K = 4 \cdot 0$) schon unter $v = 128$. Bei den Bernsteinsäuren tritt entsprechend dem Ostwald'schen Satze die zweibasische Dissociation leichter ein. Aber auch hier ist bei $v = 1024$ die zweibasische Dissociation noch nicht merklich, wenn die Säure schwach ist, z. B. bei der Bernsteinsäure[5] selbst ($K = 0 \cdot 00665$) und bei der Äthyldimethylbernsteinsäure[6] ($K = 0 \cdot 0556$). Dagegen ist bei der Weinsäure[7] ($K = 0 \cdot 097$) über $v = 512$ die zweibasische Dissociation deutlich erkennbar; bei der Chlor- und Brombernsteinsäure[8] ($K = 0 \cdot 284$, beziehungsweise $0 \cdot 278$) ist sie schon über $v = 256$ merklich und über $v = 512$ stark. Die Messungen an der Dibenzoylweinsäure[9] fügen sich ebenfalls der Regel; doch kann hier Verseifung mitgewirkt haben. Ferner ist die Brombrenzweinsäure[10] ($K = 0 \cdot 478$) anzuschließen, bei der die zweibasiche Dissociation schon über $v = 128$ hervortritt. Scheinbare Ausnahmen bilden Asparaginsäure[11] und Glutaminsäure;[12] doch ist diesem Umstand keine Bedeutung beizulegen,

---

[1] Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 282 (1889); Bethmann, ebendort, *5*, 402 (1890); Walden, ebendort, *8*, 448 (1891).

[2] Smith, Zeitschr. für physik. Chemie, *25*, 201 (1898).

[3] Walden, Zeitschr. für physik. Chemie, *8*, 452 (1891).

[4] Ebendort.

[5] Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 282 (1889).

[6] Walden, Zeitschr. für physik. Chemie, *8*, 475 (1891).

[7] Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 372 (1889); Walden, ebendort, *8*, 466 (1891).

[8] Walden, Zeitschr. für physik. Chemie, *8*, 478, 479 (1891).

[9] Ebendort S. 473.

[10] Ebendort S. 480.

[11] Ebendort S. 481.

[12] Ebendort S. 489.

da auch die Amidoderivate einbasischer Säuren mit der Verdünnung ansteigende K-Werte geben.[1]

Die Beziehungen zwischen der Constitution und dem Auftreten der zweibasischen Dissociation nehmen eine andere Form an, wenn man nicht die Verdünnungen, sondern die Dissociationsgrade vergleicht, bei denen die zweibasische Dissociation erheblich wird. Ich führe eine derartige Betrachtung nicht durch, weil man bei dem üblichen Verdünnungsschema die Affinitätsconstanten der Säuren nicht für dieselben Dissociationsgrade erhält. Man müsste also die K-Werte für bestimmte Dissociationsgrade durch Interpolation ermitteln; das ist aber wegen des großen Einflusses der Versuchsfehler auf die K-Werte sehr unsicher.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die elektrische Leitfähigkeit einer Anzahl von Säuren und Estersäuren, sowie des neutralen 4-Oxyphtalsäuremethylesters ($K = 10^{-5}$?) untersucht. Für die Säuren und Estersäuren werden folgende Werte der Affinitätsconstanten angenommen:

Name	Freie Säure	α-Estersäure	β-Estersäure
3-Nitrophtalsäure	1·31	0·21[2]	1·6[2]
4-Nitrophtalsäure	0·77	0·46[2,5]	—
4-Oxyphtalsäure	0·120	0·0205[2,5]	—
3,6-Dichlorphtalsäure	3·45	1·5[3]	—
Hemipinsäure	0·110	0·0144[4]	0·093[4]
Bromterephtalsäure	0·62	0·0371[2]	0·50[2]
Nitroterephtalsäure	1·87	0·0770[2]	1·90[2]
Oxyterephtalsäure	0·269	0·0250[2]	0·277[2]
Papaverinsäure	—	0·39[2]	0·61[2]
m-Sulfobenzoesäure	40?	0·068[2]	20?[2]
s-Tribrombenzoesäure	3·90	—	—

[1] Siehe z. B. Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 261 (1889).

[2] Methylestersäuren.

[3] Äthylestersäuren.

[4] Propylestersäuren.

[5] Constitution unbekannt.

Die Estersäuren unbekannter Constitution sind willkürlich in die Reihe der α-Estersäuren eingesetzt; es soll damit über ihre Constitution nichts ausgesagt werden.

2. Es wird das Verhältnis der Affinitätsconstanten der Hemipinsäure und der Papaverinestersäuren zur Constitution dieser Verbindungen besprochen.

3. Die Leitfähigkeiten der Oxyterephtalestersäuren bestätigen die aus chemischen Gründen angenommenen Constitutionsformeln.

4. Bei der *s*-Tribrombenzoesäure scheint die doppelte Orthosubstitution nicht eine besonders große Erhöhung der Affinitätsconstanten, sondern im Gegentheil eine Schwächung der Wirkung der einzelnen Substituenten hervorzurufen.

5. Es werden Angaben über den Schmelzpunkt der 3-Nitrophtal-α-methylestersäure gemacht.

6. Die Sulfonsäuren scheinen trotz ihrer weitgehenden Dissociation annähernd das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz zu befolgen. Dies ist für die Theorie der Abweichungen der starken Elektrolyse vom Massenwirkungsgesetz wichtig; denn dann wären diese Abweichungen nicht bloß von den Concentrationen der Ionen, sondern auch von ihrer chemischen Natur abhängig.

7. Die Summe der Affinitätsconstanten der zu einer Dicarbonsäure gehörigen zwei Estersäuren, dividiert durch die Affinitätsconstante der freien Säure, gibt bei Methylestersäuren im Mittel den Wert 1·07, bei Äthylestersäuren 0·90. Die vereinzelte Beobachtung an den Hemipinpropylestersäuren gibt für dieses Verhältnis den Wert 0·97. Die aus vereinzelten Beobachtungen an sulfonierten Carbonsäuren und Tricarbonsäuren abgeleiteten Werte dieses Verhältnisses sind von der gleichen Größenordnung.

Die Werte dieses Verhältnisses sind für substituierte Phtalsäuren größer als für substituierte Terephtalsäuren. Mit steigender Kohlenstoffzahl des gesättigten Alkyls nimmt der Wert dieses Verhältnisses ab.

8. Je stärker eine Säure ist, bei umso kleinerer Verdünnung wird bei analoger Constitution die zweibasische Dissociation merklich.

Neue Beiträge für die Hofmann'sche Reaction

von

Zd. H. Skraup, w. M. k. Akad. und **G. Piccoli.**

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Februar 1902.)

Bei Versuchen, die Constitution der Cincholoiponsäure festzustellen, hat der eine von uns die Hofmann'sche Reaction herangezogen und das Jodmethylat des Methylcincholoiponsäureesters mit Ätzkali behandelt. Die Reaction ist ganz anders verlaufen, als man nach den bisherigen Beobachtungen vermuthen konnte. Bei weniger energischer Behandlung ist zwar auch nur Jodwasserstoffsäure ausgetreten, wie in ähnlichen Fällen, die jodfreie Säure die hiebei entstanden, ist aber nach allen ihren Reactionen nicht eine ungesättigte, sondern als eine gesättigte cyklische Verbindung anzusehen. Bei sehr energischer Einwirkung von Ätzkali wird sie, wie zu vermuthen war, unter Abspaltung von Dimethylamin weiter zersetzt, geht aber ohne Abspaltung von Kohlenstoff, wie sie sonst beobachtet worden ist, in eine dreibasische Säure der Formel $C_8H_{10}O_6$ über.

Diese Säure ist die Pentandisäure-2-Methyl-3-Äthylsäure, denn sie erwies sich in jeder Beziehung identisch mit einer Säure, die durch Condensation von Methylglutaconsäure- mit Natriummalonsäureester nach der Michael'schen Reaction entstand, und welche in Folge ihrer Entstehung die angeführte Constitution haben soll.

Es genüge, an dieser Stelle kurz zu bemerken, dass aus dem Verlaufe der Reactionen, beziehlich der Entstehung von

Pentandisäure-2-Methyl-3-Äthylsäure der Schluss gezogen wurde, dass die von Königs für das Cinchonin aufgestellte Formel richtig ist, und im übrigem sei auf die seinerzeit gemachten Erörterungen[1] verwiesen.

Gegen diese Argumentierung lässt sich aber ein Einwand doch erheben.

Es ist zwar sehr wahrscheinlich, dass die Michael'sche Condensation zwichen Methylmalonsäure und Methylglutaconsäureester in dem angenommenen Sinne verläuft und entsprechend den Formelbildern

```
CO2H CH3                          CO2H CH3
  \  /                              \  /
   CH          COOH                  CH
   |          /                      |     COOH
   CH   +   CH—COOH       =          CH — C<
   ||        |                       |     COO H
   CH        Na                      CNaH
  /                                 /
CO2H                              CO2H
```

aus dem Condensationproduct schließlich unter Abspaltung von Kohlendioxyd die erwähnte Säure entsteht; es wäre aber doch möglich, dass die von Michael aufgestellte Regel hier nicht gilt, und dass die Condensation und schließliche Abspaltung von Kohlendioxyd nach dem Schema

```
CO2H CH3                          CO2H CH3
  \  /                              \  /
   CH                                CH
   |                                 |
   CH      Na                        CH—Na
   ||      |    CO2H                 |        CO2H
   CH      CH<              =        CH — CH<
  /             CO2H                /         CO2 H
CO2H                              CO2H
```

sich vollzieht. Die synthetische Tricarbonsäure wäre dann die Hexandisäure-2-Methyl-4-Methylsäure, und da die Identität der synthetischen Säure und der aus Cincholoiponsäure

---

[3] Monatshefte für Chemie, *21*, 879 (1900).

erhaltenen sicher ist, hätte auch die letztere diese Constitution.

Die Bildung der Hexandisäure-2-Methl-4-Methylsäure aus Cincholoiponsäure, deren Constitution durch die früheren Untersuchungen von Königs und dem einen von uns doch schon in den meisten Punkten sichersteht, wäre ungezwungen nicht zu erklären, und dieses macht es sehr wahrscheinlich, dass die ausgesprochenen Zweifel unbegründet sind.

Wir sind der Sache aber doch weiter nachgegangen, weil es nothwendig war, festzustellen, ob auch andere Jodmethylate wie das der Methylcincholoiponsäure gegen Ätzkali sich ähnlich verhalten. Und gelänge es, festzustellen, dass ein analoges Verhalten bei Verbindungen auftritt, deren Constitution sichergestellt ist, so fallen die letzten Zweifel für die Cincholoiponsäure weg.

Zu diesen Versuchen haben wir das niedere Homologe der Cincholoiponsäure, die Hexahydrocinchomeronsäure, beziehlich deren Methylderivat gewählt, den Ester dieser mit Methyljodid verbunden, dem Jodmethylat zunächst mit Ätzkali oder mit Ätzbaryt Jodwasserstoffsäure entzogen und die jodfreie Säure dann mit Ätzkali verschmolzen.

Es zeigte sich wie bei der Cincholoiponsäure auch hier, dass die Abspaltung der Jodwasserstoffsäure recht leicht erfolgt, schon bei Wasserbadwärme und dass hiebei Ringschluss erfolgt. Die weitere Zersetzung erfolgte auch hier erst bei hoher Temperatur, und zwar bei etwa 260°. In der Kalischmelze wird ebenfalls Dimethylamin abgespalten, und auch der sonstige Verlauf ist analog dem wie bei der Cincholoiponsäure; denn man erhält eine gesättigte dreibasische Säure von sieben Kohlenstoffatomen, welche also das ganze Kohlenstoffskelet der Hexahydrocinchomeronsäure enthält.

Nimmt man an, dass bei dem Ringschließen ein Pentanring entsteht, so ergeben sich folgende Möglichkeiten:

Das Jodmethylat der Methylhexahydrocinchomeronsäure kann ganz so wie es seinerzeit des näheren für das analoge Derivat der Methylcincholoiponsäure auseinandergesetzt worden ist, in doppelter Art unter Jodwasserstoffsäureabspaltung einen Cyclopentanring schließen:

CO_2H, H, H_2, H—CO_2H, H_2, H_2, N, CH_3CH_3 J $-$ JH $=$ CO_2H, H, H_2, HCO_2H, *A*, H, H_2, $N(CH_3)_2$ oder CO_2H, H, H_2, HCO_2H, *B*, H_2, H, $N(CH_3)_2$

Möglicherweise entstehen in Wirklichkeit beide Säuren, wir haben nur eine gefasst und müssen es zweifelhaft lassen, welche der zwei Formeln ihr zukommt.

Die isomeren Dimethylaminocyclopentandicarbonsäuren können nun jede in doppelter Weise durch Ringöffnung und Abspalten von Dimethylamin in dreibasische Säuren $C_7H_{10}O_6$ übergehen.

CO_2H, H, H_2, H—CO_2H, *A*, H, H_2, $N(CH_3)_2$ $+ H_2O + O = N(CH_3)_2H +$ CO_2H, H, H_2, H—CO_2H, *A*$_1$, H_3C, CO_2H

oder

CO_2H, H, H_2, H—CO_2H, *A*$_2$, CO_2H, CH_3

CO_2H, H, H_2, H—CO_2H, *B*, H_2, H, $N(CH_3)_2$ $+ H_2O + O = N(CH_3)_2H +$ CO_2H, H, H_2, H—CO_2H, *B*$_1$, H_3C, CO_2H

oder

CO_2, H, H_2, H—CO_2H, *B*$_2$, CO_2H, CH_3

A_1 ist gleich B_1, A_2 gleich B_2, es kommen also nur zwei Säuren in Betracht. Von diesen ist $A_1 = B_1$ eine substituierte

Malonsäure, die als solche in der Kalischmelze zweifellos tiefer zerlegt werden müsste. Es kommt also nur die Formulierung $A_2 = B_2$ in Betracht, welche der Pentandisäure, 2-Methylsäure-3-Methyl zukommt.

Diese ist schon bekannt; sie ist von H. Weidel und J. Hoff[1] aus der Cinchonsäure und von Auwers[2] synthetisch aus Fumarsäure- und Methylmalonsäureester durch Condensation dargestellt und in zwei isomeren Formen beschrieben.

Es gelang mit genügender Sicherheit nachzuweisen, dass die Säure aus Hexahydrocinchomeronsäure identisch ist mit der schwerer löslichen Form der synthetischen Säure, denn kleine Differenzen im Schmelzpunkt haben sich, wie im experimentellen Theile beschrieben ist, aufklären lassen. Und mit Wahrscheinlichkeit konnte auch die niedriger schmelzende Form nachgewiesen werden.

Demnach ist mit Sicherheit festgestellt, dass die hydrierte Cinchomeronsäure in Form des Methyl-Jodmethylates unter Verlust von Jodwasserstoffsäure in eine dimethylamidierte Cyclopentandicarbonsäure übergeht, und diese dann unter Abspaltung von Dimethylamin in eine gesättigte Tricarbonsäure, die das unveränderte Kohlenstoffskelet der hydrierten Cinchomeronsäure, also auch der Cinchomeronsäure selbst enthält.

Die Cincholoiponsäure verhält sich daher bei den analogen Reactionen so, wie es von einem Homologen der Hexahydrocinchomeronsäure zu erwarten ist, und die Schlüsse, die für die Stellung des letzten zweifelhaften Kohlenstoffatoms, d. h. dafür gezogen wurden, dass sie die Gruppe $\overset{}{\underset{/\backslash}{HC}}-CH_2-CO_2H$ und nicht $CH_3-\underset{/\backslash}{C}-CO_2H$ enthält, sind jetzt außer Zweifel gestellt.

Im hiesigen Institute werden noch andere Jodmethylate der Hexahydropyridincarbonsäuren auf ihr Verhalten bei der Hofmann'schen Reaction untersucht.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *13*, 590 (1892).

[2] Berl. Ber.

Experimenteller Theil.

Die Methylhexahydrocinchomeronsäure haben wir nach der von W. Königs und F. Wolff [1] mitgetheilten Methode aus Apophyllensäure und diese aus Cotarnin dargestellt. Wir fügen zu, dass wenn die Mutterlauge der rohen Apophyllensäure, von Alkohol und Äther befreit, mit Salpetersäure wieder gekocht wird, nicht unbeträchtliche neue Mengen der Säure erhalten werden können. Aus 500 *g* salzsaurem Cotarnin wurden derart 177 *g* rohe Säure, also 35% erhalten, demnach etwas mehr als Königs und Wolff angeben, d. i. 25 bis 30%.

Die Apophyllensäure ist nur schwierig und mit großem Verlust völlig rein zu erhalten. Zur Darstellung des Esters haben wir deshalb die Rohkrystallisation verwendet.

Auch hiebei ist der Vorschrift von Königs und F. Wolff gefolgt worden, die wir nur in einer Hinsicht abgeändert haben. Wendet man nämlich die empfohlenen Verhältnisse, 1 Theil Apophyllensäure, 3 Theile Zinn und 10 bis 12 Theile concentrierte Salzsäure an, so kann es vorkommen, dass bei gewissen Sorten von Zinnspänen die Lösung des Zinns schon nach 5 Stunden erfolgt ist, und dann ist ein beträchtlicher Theil der Apophyllensäure noch unverändert. Man erkennt dies daran, dass die entzinnte Flüssigkeit völlig eingedampft sich in Alkohol nur theilweise löst.

Wir haben das dadurch vermieden, dass wir die Zinnmenge etwas vermehrten, die der Salzsäure verminderten und diese nur allmählich zufügten, auf 1 Theil Säure 3·5 Theile Zinn und 7 Theile Salzsäure. Es lässt sich die Reduction derart sehr leicht so leiten, dass die Auflösung des Zinns sicher erst in 20 Stunden beendet ist, wie Königs und Wolff angaben, und dann ist die Umwandlung in die Hydrosäure vollständig.

Königs und Wolff haben den Ester der durch die Reduction entstehenden *n*-Methylhexahydrocinchomeronsäure zwar schon dargestellt, ihn aber ohne weitere Reinigung verseift und in das Chlorhydrat der Hydrosäure übergeführt.

[1] Berl. Ber., 29, 2191 (1896).

Bei der Reindarstellung des Esters zeigte sich, dass er nur schwierig in Äther übergeht. Es wurde deshalb versucht, mit Chloroform auszuschütteln, welches auch sehr beträchtliche Mengen organischer Substanz aufnahm. Diese war aber zum größten Theile in Äther unlöslich, also verschieden von dem Ester, und deshalb wurde die Ätherextraction in der Folge beibehalten. Die in Chloroform lösliche Substanz ist nicht weiter untersucht worden.

Die Esterification erfolgt derart, dass nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff in Schalen concentriert, dann im Vacuum eingetrocknet, der Rückstand in dem zwanzigfachen Gewichte Alkohol gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur und schließlich in der Kochhitze Salzsäure eingeleitet, im Vacuum wieder abdestilliert und der Rückstand nochmals derart behandelt wurde. Die dann im Kolben zur Sirupdicke eingedampfte Masse wurde in Eiswasser gelöst, ein Drittel vom Gewichte der verwendeten Apophyllensäure Ätzkali, in wenig Wasser gelöst, zugefügt und möglichst rasch mehreremale mit Äther ausgeschüttelt. Die ausgeschüttelte Lösung wurde mit Salzsäure neutralisiert, eingedampft, durch Extraction mit Alkohol vom Chlorkalium befreit und wieder esterificiert.

Es sei noch erwähnt, dass wir zur Isolierung des Esters gelegentlich auch mit Ätzbaryt alkalisch machten, wobei aber reichlich Schaumbildung eintrat, welche das Ausäthern sehr erschwerte.

Die mit geglühter Pottasche getrockneten Ätherauszüge hinterließen ein Öl (aus 10 *g* Apophyllensäure 2 bis 3 *g*), das bei 22 *mm* der Hauptmenge nach zwischen 145 bis 150° und bei einer zweiten Rectification bei 26 *mm* zwischen 153 bis 155° übergieng. Der Ester bildet eine lichtgelbe Flüssigkeit von schwach aminartigem Geruch.

0·2142 *g* gaben 0·4584 *g* CO_2 und 0·1692 *g* H_2O.
0·1329 *g* gaben 0·2870 *g* CO_2 und 0·1098 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{21}O_4N$	Gefunden I	Gefunden II
C	59·26	58·36	58·99
H	8·70	8·85	9·24

Wird der Ester mit Platinchlorid oder Goldchloridlösung verrieben, so entstehen in beiden Fällen ölige Abscheidungen, die aber weder direct noch nach dem Lösen in Salzsäure oder Alkohol zur Krystallisation gebracht werden konnten.

Dagegen entsteht mit Jodmethyl ein gut krystallisiertes Jodmethylat.

Beim Vermischen des mit Methylalkohol verdünnten Esters mit Jodmethyl tritt lebhafte Erwärmung ein. Nach dem Erkalten wurde am Rückflusskühler etwa $1^{3}/_{4}$ Stunden gekocht, hierauf am Wasserbade eingedunstet und nach Zusatz einiger Tropfen Wasser ins Vacuum gestellt. Schon nach wenig Stunden waren reichlich Krystalle abgeschieden, die durch Anrühren und Waschen mit absolutem Alkohol, der nur wenig löst, von der Mutterlauge befreit und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden.

Die körnigen, völlig weißen Krystalle sind in Wasser schon in der Kälte leicht löslich, in Alkohol aber nur in der Hitze. Kalter Alkohol löst wenig. In der Capillare tritt bei 138° Sintern, bei 141° Schmelzen ein. Unter dem Mikroskop sieht man meist dreieckige zusammengeschobene Tafeln.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

0·1454 *g* gaben 0·2168 *g* CO_2 und 0·0820 *g* H_2O.
0·1720 *g* gaben 0·1038 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{24}O_4NJ$	Gefunden
C	40·51	40·67
H	6·28	6·30
J	32·94	32·55

Bei der Darstellung größerer Mengen wurde die Reinigung des Esters durch Destillation unterlassen, der nach dem Abdestillieren der getrockneten Ätherauszüge hinterbleibende Rückstand ohneweiters mit Methylalkohol aufgenommen und mit Jodmethyl behandelt. Es wurde sodann abdestilliert und der Rückstand in dem halben Volum absolutem Weingeist gelöst. Die Mutterlaugen der Krystallisationen geben eingeengt noch weitere Anschüsse.

Eine weitere Vereinfachung, nämlich die nach der Esterification erhaltene Lösung im Vacuum abzudestillieren und nach der Neutralisation mit methylalkoholischer Kalilauge, ohne den Ester durch Ausschütteln abzuscheiden, sofort mit Jodmethyl in Reaction zu bringen, erwies sich als ganz unbrauchbar. Denn auch bei sehr weitgehenden Fractionierungen in verschiedener Form konnte in Krystallen nur Jodkalium erhalten werden.

Aus 147 *g* Apophyllensäure wurden 53 *g* rohes Jodmethyl erhalten, welches zu den folgenden Reactionen ohne weitere Reinigung verwendet wurde.

Abspaltung von Jodwasserstoff.

Wird reines Jodmethylat in wenig Wasser heiß gelöst und dann mit heißer 50procentiger Kalilauge vermischt, so scheidet sich ein basisch riechendes Öl aus, ganz so wie es bei dem Jodmethylat des Methylcincholoiponsäureesters beobachtet worden ist. Fügt man Wasser zu und kocht einige Zeit, so geht das Öl aber in Lösung, während das Öl aus der Methylcincholoiponsäure gegen wässerige Kalilauge sehr beständig ist.

Deshalb und weil die zur Verfügung stehende Substanzmenge nicht sehr reichlich war, wurde auf die Gewinnung des Öls in größerem Maßstabe verzichtet und die Reaction so eingeleitet, dass dieses, voraussichtlich der Ester einer jodfreien Säure, sofort vollständig verseift wird.

Es wurde, um diese leichter abscheiden zu können, auch nicht mit Ätzkali, sondern mit Ätzbaryt verseift.

Zu diesem Behufe wurden je 3 *g* Jodmethylat in 10 cm^3 Alkohol von 50% heiß gelöst und die kochende Lösung von 3 *g* Baryumhydroxyd tropfenweise zugefügt, bis die Reaction alkalisch war. Hiezu waren etwa 2 *g* nothwendig; hierauf wurde der Rest auf einmal zugegeben und noch etwa 5 Minuten gekocht.

Zur Isolierung der Säure wurde mit Wasser verdünnt, das Baryum mit überschüssiger Schwefelsäure, das Jod mit ungefähr der berechneten Menge Silbersulfat, das überschüssige Silber mit Schwefelwasserstoff und endlich die Schwefelsäure genau mit Baryumhydroxyd ausgefällt.

Das Filtrat wurde sodann zum Sirup gedampft und mit Alkohol vermischt.

Die Säure scheidet sich als krystallinisches weißes Pulver ab, welches in Wasser gelöst, durch Kochen mit Thierkohle von färbenden Verunreinigungen befreit und wiederholt durch Eindampfen und Zufügen von Alkohol umkrystallisiert, constanten Schmelzpunkt erhielt.

Die reine Substanz bildet ein kreideweißes Pulver, das unter dem Mikroskop unregelmäßige Tafeln zeigt.

Bei langsamem Erhitzen tritt bei 245° Braunfärbung und bei 263° Schmelzen und Zersetzung ein. Wird das Capillarrohr aber erst bei 230° in das Bad gebracht und rasch erhitzt, schmilzt die Substanz erst bei 273°.

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

0·1027 *g* gaben 0·2016 *g* CO_2 und 0·0686 *g* H_2O.
0·1460 *g* gaben 9·6 *cm*³ N bei 21° und 735 *mm*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_{15}O_4N$	Gefunden
C	53·68	53·54
H	7·51	7·47
N	6·98	7·24

Die Säure kann nach ihrem Verhalten als Dimethylaminocyclopentandicarbonsäure aufgefasst werden. Die beiden Carboxyle sind zwelfellos in der Orthostellung, also in der Stellung 1, 2; ob aber die Dimethylamingruppe in der Stellung 3 oder 4 sich befindet, kann nicht entschieden werden. Hierüber ist im theoretischen Theile schon die Rede gewesen.

Für diese Auffassung ist einmal die Entstehung aus der Hexahydrocinchomeronsäure und weiters Folgendes bestimmend.

Die Säure hat das Verhalten gesättigter Verbindungen. Ihre wässerige Lösung wird von Kaliumpermanganat so gut wie nicht verändert.

Zum Vergleiche wurden je 1 *cm*³ einer zweiprocentigen Säurelösung, einer kaltgesättigten Benzoesäurelösung und Wasser mit je drei Tropfen einer einprocentigen Permanganatlösung vermischt. Die Benzoesäurelösung war nach 6 Minuten

lichter und lachsfarbig geworden und nach 10 Minuten trüb, die beiden anderen aber nach einer halben Stunde noch unverändert.

Bei Wasserbadwärme, aber sonst gleichen Bedingungen war die Benzoesäure schon nach einer Minute trüb und bräunlich; die Cyclopentanverbindung zeigte erst nach 3 Minuten eine leichte Trübung und Farbenänderung.

Weiterhin zeigte sich, dass in der Säure beide Methylgruppen noch an Stickstoff gebunden sind, denn die Alkylbestimmung nach Herzig-Meyer gab hiefür gut stimmende Werte. Die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure musste dreimal vorgenommen werden.

0·210 *g* Säure gaben hintereinander 0·3905, 0·0568, endlich 0·0137 *g* AgJ, zusammen also 0·4610 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für 2 CH_3	Gefunden
CH_3	14·93	14·0

Die Säure ist Phenolphtaleïn gegenüber einbasisch.

0·2505 *g* brauchten 12·02 *cm*³ $^1/_{10}$ normales Barytwasser; berechnet 12·46 *cm*³.

Kalisalz. Die mit Ätzkali neutralisierte Lösung dunstet amorph ein; auch durch Zufügen von Alkohol entstanden keine Krystalle.

Kupfersalz. Die wässerige Lösung der Säure wurde mit Kupfercarbonat kochend gesättigt und dann eingedunstet. Es hinterblieb ein blaugrünes Glas, welches amorph blieb.

Die mit Ätzkali neutralisierte Säure gibt mit Eisenchlorid, Kobalt- und Nickelsalzen keine Fällung, mit Silber-, Mercuri- und Bleisalzen weiße Niederschläge. Der Bleiniederschlag löst sich in Essigsäure.

Während die Metallverbindungen amorph sind, krystallisieren die Doppelsalze mit Platin und Gold dagegen sehr schön.

Platinsalz. Die concentrierte wässerige Säurelösung gibt, mit 20% Platinchlorid vermischt, sofort einen krystallinischen Niederschlag, der beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser den anfänglichen Schmelzpunkt nicht ändert. Bei 230°

tritt Braunfärbung, bei 235° Sintern, bei 239° Schmelzen und Gasentwickelung ein.

Das Platinsalz krystallisiert in länglichen Tafeln, die meist zu Platten zusammengeschoben sind, und ist in kaltem Wasser schwer, leicht in heißem, in Alkohol auch in der Hitze nicht löslich.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet; hiebei zerfallen die Krystalle zu einem gelben Pulver.

0·3325 *g* Trockensubstanz gaben 0·0302 *g* Pt.

0·1581 *g* Trockensubstanz gaben 0·1538 *g* CO_2, 0·0488 *g* H_2O und 0·0379 *g* Pt.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{32}O_8N_2PtCl_6$	Gefunden	
		I	II
C	26·61	—	26·53
H	3·97	—	3·45
Pt	23·99	24·12	23·97

0·3488 *g* verloren bei 100° 0·0163 *g*.

0·4015 *g* verloren bei 100° 0·0180 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für 2 Mol. H_2O	Gefunden	
		I	II
H_2O	4·25	4·67	4·48

Golddoppelsalz. Einprocentige Goldchloridlösung fällt die concentrierte wässerige Lösung der Säure sofort. Bei langsamer Bildung erhält man rosettenförmig angeordnete Nadeln. Das Doppelsalz ist in heißem Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Es schmilzt bei 195° unter Zersetzung; zur Analyse wurde es im Vacuum getrocknet.

0·3290 *g* gaben 0·119 *g* Au.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_{16}NO_4AuCl_4$	Gefunden
Au	36·43	36·17

Spaltung mit schmelzendem Ätzkali.

Um die Säure mit Ätzkali zu spalten, wurde aus präparativen Gründen von ihrer Isolierung abgesehen und das Jodmethylat der Methylhexahydrocinchomeronsäure ohneweiters verwendet.

Um dasselbe ohne Verlust zunächst zu verseifen, wurden je 5 *g* in einem Nickeltiegel in 10 *cm*³ Alkohol von 50% heiß gelöst und 5 *cm*³ einer Kalilauge von 50% mit der Vorsicht zugefügt, dass mit jedem weiteren Zusatz abgewartet wurde, bis die ölige Abscheidung des früheren in Lösung gegangen war.

Dann wurden 20 *g* festes Ätzkali eingeworfen, über freier Flamme weiter erhitzt und, als die Masse dick zu werden begann, mit einem Thermometer gerührt. Es trat Schäumen, leichte Braunfärbung und bei etwa 230° heftiger Amingeruch auf. Bei steigender Temperatur wurde dieser schwächer; der Schaum, der bis dahin kleinblasig war, wurde großblasig und sank schließlich bei Entfärbung der Flamme rasch zusammen. In diesem Stadium war die Schmelze auch heller geworden, und war die Temperatur 260°. Eine jede Schmelze dauerte vom Momente, wo die Hauptmenge des Wassers vertrieben war, etwa 5 bis 6 Minuten, also ungefähr so lange, wie es sich bei der Cincholoiponsäure als günstig erwiesen hatte.

Die Schmelze, in Wasser gelöst, wurde mit Schwefelsäure übersäuert, das Jod mit der ungefähr berechneten Menge Silberoxyd ausgefällt, das überschüssige Silber mit Salzsäure recht genau ausgefällt und das Filtrat durch Wasserdampf von flüchtigen Säuren befreit.

In den ersten Tropfen des Destillates wurde mit ammoniakalischer Silberlösung auf Ameisensäure geprüft; eine deutliche Reaction trat nicht ein. Die Neutralisation des Destillates erforderte 9·5 *cm*³ normale Barytlösung. Der Destillationsrückstand wurde nun erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt, was sehr langsam fortschritt, und auch nach etwa 40maligem Schütteln war die Extraction nicht beendet. In der Folge haben wir deshalb den Extractionsapparat von Schacherl benützt.

Nach Verarbeitung von 35 *g* Jodmethylat hinterließen die Ätherauszüge einen krystallinischen Rückstand von etwa 7 *g*,



der reichlich Oxalsäure enthielt. Es ist dieses deshalb bemerkenswert, weil bei dem Jodmethylat der Methylcincholoiponsäure bei ebenso kurzem Schmelzen Oxalsäure nicht entstanden war.

Die Lösung wurde mit Kalkmilch genau ausgefällt und das Filtrat vom Calciumoxalat kochend mit Kupferacetat vermischt. Es fiel ein grünliches, flockiges Kupfersalz aus, das in der Hitze viel schwerer löslich ist als in der Kälte. Darum wurde kochend filtriert und das Filtrat kochend eingeengt, um den gelöst gebliebenen Rest möglichst abzuscheiden.

Der Niederschlag, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, gab eingedampft einen bräunlichen Sirup, in welchem sich erst nach sehr langem Stehen Krystallisationen zeigten. Nach wochenlangem Stehen erstarrte zwar der Schaleninhalt vollständig zu einer harten Masse, die Krystalle waren aber in Wasser, Alkohol, Aceton so leicht löslich, dass eine Isolierung der Krystalle lange nicht gelingen wollte.

Um über die Zusammensetzung der bei der Ätzkalispaltung enthaltenen Säure Anhaltspunkte zu erhalten, wurde das Silbersalz analysiert.

Dieses fiel aus der mit Ammoniak neutralisierten Lösung als weißer, reichlicher, flockiger Niederschlag, der gut gewaschen und auf Porzellan, endlich im Vacuum getrocknet wurde. Hiebei war leichte Zersetzung nicht zu vermeiden. In der Capillare erhitzt, wird das Salz bei 175° braun, bei 208° findet totale Zersetzung statt. In Wasser ist das Salz fast nicht löslich.

In zwei verschiedenen Darstellungen zeigte sich die Zusammensetzung recht constant.

0·2186 *g* gaben 0·1364 *g* CO_2, 0·0317 *g* H_2O und 0·1358 *g* Ag.
0·2024 *g* gaben 0·1227 *g* CO_2, 0·0283 *g* H_2O und 0·1265 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_7O_6Ag_3$	Gefunden I	Gefunden II
C	16·44	17·02	16·53
H	1·37	1·63	1·55
Ag	63·41	62·12	62·50

Die Zusammensetzung entspricht deshalb recht gut für das Salz einer gesättigten dreibasischen Säure $C_7H_{10}O_6$, welche erwartet wurde.

Wenn die Spaltung in der im theoretischen Theil erwähnten Weise verlaufen ist, sollte die 2-Methyl-Pentandisäure-3-Methylsäure entstanden sein, welche zuerst von Auwers, Köbner und Meyenburg[1] nach der Michael'schen Methode durch Condensation von Methylmalonsäureester mit Fumarsäureester und später von Weidel und Hoff[2] aus der Cinchonsäure dargestellt wurde. Die Säure haben alle Beobachter in zwei Modificationen erhalten, von denen die bei 134° schmelzende als in Wasser äußerst leicht lösliche, die höher, bei 180° (Auwers), respective 184° (Weidel) schmelzende aber als mäßig löslich und übereinstimmend als leicht krystallisierend beschrieben wird, während wir, wie schon erwähnt, aus Wasser die Krystallisationen nicht isolieren konnten. Nachdem leider der größte Theil des Materials schon verbraucht war, gelang es, in folgender Weise die Schwierigkeiten zu überwinden.

Die völlig trockene Säure löste sich in Aceton leicht auf, wobei ein Pulver ungelöst blieb, das vorwiegend Mineralsubstanz enthielt. Die Acetonlösung mit Benzol vermischt, bis eben eine Trübung entstanden, setzt nach mehrstündigem Stehen Krystallwarzen ab, und die von diesen abgegossene Lösung scheidet beim Stehen über Schwefelsäure neben harzigen Abscheidungen wieder Krystalle aus, die durch ein abermaliges Lösen in Aceton und Zufügen von Benzol gereinigt wurden. Durch systematisches Umkrystallisieren entstanden zwei Hauptfractionen, von denen die schwerst lösliche schließlich constant bei 168 bis 171°, die leichter lösliche unter Schäumen bei 103 bis 105° schmolz, die also im Schmelzpunkt von den Modificationen der synthetischen Säure wesentlich abweichen. Auwers fand für die schwer lösliche 180, für die leicht lösliche 134, Weidel und Hoff geben für erstere 184° an.

Um einen directen Vergleich zu ermöglichen, ist die von Auwers beschriebene Synthese durchgeführt worden. Der

[1] Berl. Ber., *24*, 2890 (1891).

[2] Monatshefte für Chemie, *13*, 391 (1893).

Beschreibung von Auwers sei nur zugefügt, dass wir bei der Condensation die Grünfärbung der Masse nicht beobachtet haben; es trat unmittelbar nach dem Vermischen der beiden Ester eine Dunkelrothbraunfärbung ein, die bis zum Schlusse (7 Stunden) sich kaum änderte.

Der Reindarstellung des Esters sei zugefügt, dass eine Trocknung des Esters mit Chlorcalcium wie in manchen anderen Fällen unthunlich ist, da dieses in sehr beträchtlichen Mengen in Lösung geht.

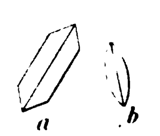
Die Ausbeute, die Auwers nicht angegeben, ist sehr befriedigend.

Aus je 50 *g* Methylmalon- und Fumarsäureester entstanden ohne wesentlichen Vorlauf 55 *g* einer Fraction vom Siedepunkt 200 bis 212, die bei 20 *mm* übergieng und deren Hauptmenge bei 210 bis 212° destillierte.

Es sei bemerkt, dass neben diesem Ester beträchtliche Mengen eines Harzes (10 *g*) entstehen, welche den Ester hartnäckig zurückhalten, so dass unter Steigerung der Badetemperatur (in unserem Falle bis 280°) die Destillation längere Zeit über das Stadium fortgesetzt werden muss, bis zu welchem das Destillat reichlich tropft. Von da ab geht das Destillat immer langsamer über, man erhält aber in diesem zweiten Zeitraume nicht viel weniger Ester als in dem ersten.

Bei der zweiten Destillation giengen 6 *g* bis 196°, 16 *g* zwischen 196 bis 200°, 27 *g* zwischen 200 bis 203°, davon die Hauptmenge zwischen 201 bis 202° über.

16 *g* Ester in der von Auwers empfohlenen Weise mit Salzsäure verseift, gaben nach starkem Concentrieren eine Krystallisation vom Schmelzpunkte 170 bis 172°, der auch nach wiederholtem Umkrystallisieren sich nicht erhöhte. Der Schmelzpunkt blieb unverändert, als die feingepulverte Säure mit einer gleichen Menge der Säure aus Apophyllensäure gemischt worden war. Beide Säuren zeigten in Ansehen und Löslichkeit volle Übereinstimmung, und Proben beider, am Objectglas verdunstet, zeigten unter dem Mikroskope ganz dieselben Formen *a* und *b*, von welchen *a* häufiger zu sehen ist.



Die Mutterlauge der ersten Krystallisation krystallisiert erst bei sehr langem Stehen. Es erfolgte dies ohne Schwierigkeit, als sie im Vacuum zum Sirup gedampft, in wenig Aceton gelöst und mit Benzol bis zur Trübung versetzt wurde. Durch partielle Fällung konnten mehrere Fractionen erhalten werden, die sich von den aus Wasser erhaltenen schon im Habitus unterschieden, indem sie aus feinen Nadeln bestanden.

Diese zeigten, wenn sie längere Zeit im Vacuum gestanden hatten, einen Schmelzpunkt, der in dem Intervall 120 und 141, meist bei 138 bis 141 lag. Ebenso dann, wenn bei mäßiger Wärme, etwa 145° getrocknet wurde, wobei die vollkommen trockene Substanz zuerst klebrig und weich, nach längerem Trocknen aber wieder ganz hart geworden war.

Wenn der Schmelzpunkt aber sofort bestimmt wurde, nachdem die Substanz im Exsiccator pulverig trocken aussah, lag er bei 103°, und es trat beim Schmelzen Schäumen ein.

Es zeigte sich nun, dass auch die früher erwähnten leichter löslichen Fractionen der Tricarbonsäure aus Apophyllensäure, die auch bei etwa 103° unter Schäumen geschmolzen war, beim Trocknen bei 45° ganz das für die leichter löslichen Fractionen der synthetischen Säure beschriebene Verhalten besitzt und, hart geworden, nicht scharf bei 133° schmilzt.

Die Mutterlaugen, die beim Auskrystallisieren der synthetischen β-Modification vom Schmelzpunkt 135 verbleiben, geben abdestilliert, nochmals in Aceton gelöst und mit Benzol gefällt, nur noch kleine Mengen der β-Säure. Ein nicht unbeträchtlicher Theil bleibt dauernd in Lösung und ist, wie die Analyse des Silbersalzes zeigte, keine isomere Säure. Hierüber soll bei anderer Gelegenheit berichtet werden.

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

V. Abhandlung:

Über die Constitution einiger Estersäuren

von

Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Februar 1902.)

Vor kurzem[1] habe ich gezeigt, wie die Affinitätsconstanten von Estersäuren auf Grund der Constitutionsformel geschätzt werden können. Umgekehrt lässt auch die gemessene Affinitätsconstante einen Schluss auf die unbekannte Constitution der Estersäuren zu. Derartige Schlüsse habe ich bisher nur bei aromatischen Estersäuren und nur in Fällen gezogen, wo beide isomeren Estersäuren bekannt waren. Im folgenden soll an einigen Beispielen untersucht werden, ob solche Schlüsse auch möglich sind, wenn nur eine Estersäure bekannt ist, oder wenn es sich nicht um eine Säure der aromatischen Reihe handelt. Zugleich bietet sich Veranlassung, die von mir aufgestellten Regeln für die Veresterung von Polycarbonsäuren mit der Erfahrung zu vergleichen.

I. 4-Oxyphtalsäure.

Bei der Untersuchung der Veresterung dieser Säure, welche ich mit R. Piesen ausgeführt habe, wurde nur eine

[1] In der Abhandlung: »Über den Einfluss der Constitution auf die Affinitätsconstanten organischer Säuren«, Monatshefte für Chemie, *23* (1902).

Methylestersäure erhalten. Ihre Constitution ergibt sich unzweideutig aus der Affinitätsconstante, welche ich zu 0·0205 gefunden habe.

Entsprechend der von mir gewählten Nomenclatur[1] sind die beiden möglichen Estersäuren in folgender Weise zu benennen:

COOH / $COOCH_3$ / OH	$COOCH_3$ / COOH / OH
α-Estersäure.	β-Estersäure.

Berechnet man mit Hilfe der in der eingangs erwähnten Abhandlung gegebenen Factoren die Affinitätsconstanten der beiden Estersäuren aus der Constante der Benzoesäure, so erhält man für die α-Estersäure 0·032, für die β-Estersäure 0·096. Der gefundene Wert für die einzige bekannte Estersäure (0·0205) stimmt annähernd, wenn auch keineswegs befriedigend mit dem für die α-Estersäure berechneten Wert, dagegen gar nicht mit dem für die β-Estersäure berechneten.

Nun liegt aber kein Grund vor, zu bezweifeln, dass die berechneten Werte der Constanten der beiden Estersäuren der Größenordnung nach richtig sind. Denn starke Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Werten der Affinitätsconstanten aromatischer Säuren treten fast ausnahmslos nur bei den Stellungen 1:2:6 und 1:2:3 auf. Dazu kommt, dass bei der freien 4-Oxyphtalsäure der gefundene Wert mit dem berechneten ausgezeichnet stimmt. Es kann daher kaum zu Bedenken Anlass geben, dass bei der *m*-Hemipinsäure Beobachtung und Rechnung nicht übereinstimmen. Auch ist bei der *m*-Hemipinsäure der gefundene Wert doppelt so groß als der berechnete. Bei der Annahme, dass die bekannte 4-Oxyphtalmethylestersäure die β-Estersäure sei, wäre dagegen die gefundene Constante sehr viel kleiner (ungefähr ein Fünftel) als die berechnete; es könnte also keinesfalls eine Analogie zwischen dieser Estersäure und der *m*-Hemipinsäure bestehen.

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 141 (1895).

Somit kann mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass die bekannte 4-Oxyphtalmethylestersäure vom Schmelzpunkte 166° als α-Estersäure ($COOH:COOCH_3:OH$ = 1:2:4) zu betrachten ist.

II. 4-Nitrophtalsäure.

Von der 4-Nitrophtalsäure können sich folgende zwei Estersäuren ableiten:

$COOCH_3$ (1), $COOH$ (2), NO_2 (5) — Estersäure 1 : 2 : 5

$COOH$ (1), $COOCH_3$ (2), NO_2 (4) — Estersäure 1 : 2 : 4

Für die Estersäure 1:2:5 berechnet sich die Affinitätsconstante 0·38, für die Estersäure 1:2:4 0·44. Der Wert für die Estersäure 1:2:4 kommt etwas größer heraus, entsprechend dem Umstande, dass in den Nitrobenzoesäuren die Nitrogruppe von der *p*-Stellung aus stärker negativierend wirkt als von der *m*-Stellung aus;[1] das Gleiche zeigt sich übrigens bei den Nitro-*o*-Chlorbenzoesäuren.[2] Bei der Kleinheit des vorliegenden Beobachtungsmaterials kann es jedoch nicht als ausgeschlossen betrachtet werden, dass der Einfluss der Nitrogruppe in *m*- und *p*-Stellung bisweilen die umgekehrte Reihenfolge ergibt. Ich unterlasse es daher, die Estersäure 1:2:5 als α-Estersäure, die Estersäure 1:2:4 als β-Estersäure zu bezeichnen.

Die Untersuchung der Veresterung der 4-Nitrophtalsäure[3] hat nur zu einer Estersäure vom Schmelzpunkte 128 bis 129° geführt, deren Constante ich zu 0·46 angenommen habe; die Messungen gaben 0·48 bis 0·42.[4] Die Zahl stimmt besser mit der für die Estersäure 1:2:4 berechneten (0·44); hienach wäre die Stellung der Substituenten dieselbe wie in der bekannten 4-Oxyphtalestersäure. Doch ist die gefundene Zahl

[1] Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 259 (1889).

[2] Bethmann, Zeitschr. für physik. Chemie, *5*, 392 (1890).

[3] Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, *21*, 801 (1900).

[4] Monatshefte für Chemie, *23* (1902).

auch mit der für die 1:2:5-Estersäure berechneten (0·38) verträglich, da derartige Abweichungen zwischen gefundenen und berechneten Zahlen sehr häufig sind.

Somit gestattet die Leitfähigkeit keinen Schluss auf die Constitution der 4-Nitrophtalestersäure.

III. Kampfersäure.

Brühl[1] war der erste, der Constitutionsformeln für die Kampferestersäuren aufstellte. Damals hatte die V. Meyer-Ballo-sche Formel der Kampfersäure die größte Wahrscheinlichkeit. Nachdem sich inzwischen die Ansichten über die Constitution der Kampfersäure geändert haben, mussten auch die Estersäuren neu formuliert werden.[2] Unter Zugrundelegung der Kampfersäureformel von Bredt haben dieser selbst und bald darauf auch Anschütz[3] folgende Constitutionsformeln gegeben, in denen *A* ein Alkyl bedeutet:

```
        COOA                          COOH
         |                             |
(CH3)2C—CH \                  (CH3)2C—CH \
       |    > CH2                    |    > CH2
 (CH3)C—CH2 /                  (CH3)C—CH2 /
       |                             |
     COOH                          COOA
```

ortho-(α)-Estersäuren. *allo*-(β)-Estersäuren.

Im folgenden soll gezeigt werden, dass diese Formeln sowohl den Affinitätsconstanten der Estersäuren, als auch den von mir gegebenen Regeln für die Veresterung der Dicarbonsäuren gut entsprechen.

Die Formeln sind zunächst mit den Affinitätsconstanten der Methylestersäuren (*ortho*-Estersäure 0·000795, *allo*-Estersäure 0·00108[4]) wohl vereinbar. Die Erörterung dieses Punktes lässt sich allerdings nicht hypothesenfrei durchführen, da über die Affinitätsconstanten von Pentamethylencarbonsäuren wenig

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *25*, 1813 (1892).

[2] Hinsichtlich der neueren Literatur über die Constitution der Kampfersäure siehe I. Ergänzungsband zu Beilstein's Handbuch, S. 340.

[3] Ber. der Deutschen chem. Ges., *30*, 2654 (1897).

[4] Walker, J. chem. Soc., *61*, 1088 (1892).

bekannt ist. Ich mache die Annahme, dass der Einfluss der Alkyle als Substituenten in Pentamethylencarbonsäuren durch dieselben Factoren ausgedrückt wird wie in gesättigten Fettsäuren. Zur Begründung dieser Annahme lässt sich anführen, dass die Abkömmlinge vollkommen hydrierter Kohlenstoffringe in ihrem chemischen Verhalten den Abkömmlingen gesättigter Kohlenwasserstoffe mit offenen Ketten sehr nahe stehen, während sie sich von aromatischen Körpern auffällig unterscheiden.

Man kann ferner annehmen, dass die von mir[1] gegebenen Factoren für den Einfluss von Alkylen in Fettsäuren bei der Kampfersäure anwendbar sind. Denn die Kampfersäure gehört nicht in jene Gruppe von Dicarbonsäuren (substituierte Malon- und Bernsteinsäuren), bei denen diese Factoren sich als nicht anwendbar erwiesen haben, sondern ist eine substituierte Glutar- oder Adipinsäure.

Unter diesen Voraussetzungen und wenn man ferner die Affinitätsconstante der Pentamethylencarbonsäure mit K, den Factor der Gruppe $COOCH_3$ in γ-Stellung mit f bezeichnet, ist die Affinitätsconstante der Kampfer-*o*-methylestersäure auszudrücken durch $K_\alpha = 0\cdot62 \times 1\cdot12^2 fK$. Denn diese Estersäure ist eine Pentamethylencarbonsäure, in der ein Methyl in α-Stellung (und zwar in eine CH-Gruppe), zwei Methyle in β-Stellung und $COOCH_3$ in γ-Stellung eingetreten ist. Die *allo*-Estersäure dagegen hat als Substituenten zwei Methyle in β-Stellung, ein Methyl und $COOCH_3$ in γ-Stellung. Dabei ist ihre Affinitätsconstante $K_\beta = 1\cdot12^2 fK$. Hieraus berechnet sich das Verhältnis der beiden Affinitätsconstanten zu $\frac{K_\alpha}{K_\beta} = 0\cdot62$. Gefunden wurde $\frac{K_\alpha}{K_\beta} = \frac{0\cdot000795}{0\cdot00108} = 0\cdot74$, also eine gute Übereinstimmung.

Der wesentliche Inhalt dieser Betrachtung ist der, dass die Carboxyle der Kampfersäure mit di- und trialkylierten Essigsäuren in eine Linie gestellt werden. Die trialkylierten Essigsäuren haben viel kleinere Affinitätsconstanten als die dialkylierten (Trimethylessigsäure 0·000978, Äthyldimethylessigsäure

[1] Monatshefte für Chemie, *23* (1902).

0·000957; dagegen *i*-Buttersäure 0·00144, Diäthylessigsäure 0·00203, Methyläthylessigsäure 0·00168). Ein ähnlicher Einfluss der Alkyle wird bei der Kampfersäure angenommen. Diese Annahme hat für die Estersäuren der Kampfersäure umsomehr Berechtigung, da die Anomalien der dialkylierten Malonsäuren auf die freien Säuren beschränkt sind, während ihre Estersäuren sich viel mehr den Fettsäuren annähern.

Mit den oben aufgestellten Formeln der Kampferestersäuren stehen aber auch ihre Bildungsweisen und Umsetzungen in Einklang.

Wie ich gezeigt habe,[1] wird bei der Einwirkung von Alkoholen auf Anhydride von unsymmetrischen Dicarbonsäuren vorwiegend das elektrolytisch dissociierbare (stärkere) Carboxyl verestert; das schwächere Carboxyl bleibt also frei. Daher hat die als Hauptproduct gebildete Estersäure eine kleinere Affinitätsconstante als die isomere, in untergeordneter Menge entstehende oder gar nicht nachweisbare Estersäure. Dass die Kampfersäure bei dieser Reaction *o*-Estersäure gibt, entspricht dieser Regel.

Ferner habe ich gezeigt,[2] dass die Esterificierung unsymmetrischer Dicarbonsäuren mit Alkoholen bei Gegenwart von Chlorwasserstoff nicht durch die Stärke der Carboxyle bestimmt wird, sondern durch die sogenannten »sterischen Hinderungen« entsprechend der V. Meyer'schen Regel. Jenes Carboxyl wird überwiegend verestert, bei dem die sterischen Hinderungen weniger wirksam sind. Ist nun das stärkere Carboxyl auch durch sterische Hinderungen stärker beeinflusst, so ist jenes Carboxyl, welches bei der Einwirkung von Alkoholen auf Anhydride leichter esterificiert wird, der Veresterung durch Einwirkung von Alkohol und Chlorwasserstoff auf die freie Säure schwerer zugänglich. Die beiden Reactionen liefern also isomere Estersäuren, wie an der Hemipinsäure[3] und 3-Nitrophtalsäure[4] gezeigt worden ist.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 144 (1895); *18*, 418, 631 (1897).

[2] Monatshefte für Chemie, *16*, 135, 143 (1895); *18*, 632 (1897).

[3] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 131 (1895).

[4] Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, *21*, 808 (1900).

Die Kampfersäure hingegen liefert bei diesen beiden Reactionen identische (*o*)-Estersäuren.[1] Daher muss in ihr das stärkere Carboxyl zugleich dasjenige sein, welches den sterischen Hinderungen weniger unterworfen ist. Die Bredt'sche Formel entspricht dieser Bedingung. Das stärkere Carboxyl ist jenes, welches in der *o*-Estersäure verestert ist. Dieses Carboxyl unterliegt den sterischen Hinderungen weniger als das andere. Denn es ist ein secundäres (an eine CH-Gruppe gebundenes) Carboxyl, während das andere ein tertiäres ist. Nach den bekannten, von Menschutkin aufgedeckten Gesetzmäßigkeiten über die Veresterung von Fettsäuren wird das secundäre Carboxyl bei der Einwirkung von Alkoholen auf die freien Säuren leichter verestert, ist also sterischen Hinderungen weniger unterworfen. In der That war gerade dieser Gesichtspunkt für die Formulierung der Kampferestersäuren durch Bredt und Anschütz maßgebend.

Endlich scheint auch die Elektrolyse der Natriumsalze der Äthylestersäuren der Kampfersäure[2] mit den aufgestellten Formeln in Einklang zu stehen. Bei der Elektrolyse der *o*-Estersäure muss nach dieser Formel das tertiäre Carboxyl abgespalten werden, das secundäre erhalten bleiben. Hiebei entsteht die *i*-Lauronolsäure, der in der That eine dementsprechende Formel zugeschrieben wird.[3] Bei der *allo*-Estersäure muss umgekehrt durch die Elektrolyse das tertiäre Carboxyl abgespalten werden; hiebei entsteht unter anderem die Kamphonsäure, die ebenfalls der Erwartung gemäß formuliert worden ist.[4]

Somit stehen die von Bredt und Anschütz gegebenen Formeln der Kampferestersäuren mit den Thatsachen und mit den von mir aufgestellten Regeln für die Veresterung unsymmetrischer Dicarbonsäuren gut in Einklang.

Ganz ähnliche Betrachtungen lassen sich auch auf Grund der Kampfersäureformeln von Bouveault, von Perkin und

[1] Brühl, Ber. der Deutschen chem. Ges., *24*, 3409 (1891); *26*,286 (1893).

[2] Walker, Ber. der Deutschen chem. Ges., *26*, Rf. 539 (1893); Walker und Henderson, ebendort, *29*, Rf. 646 (1896).

[3] Siehe I. Ergänzungsband zu Beilstein's Handbuch, S. 211.

[4] Ebendort S. 259.

von Schryver anstellen. Diese Formeln enthalten ebenfalls ein secundäres und ein tertiäres Carboxyl. Das tertiäre Carboxyl ist nach Menschutkin das bei der Einwirkung von Alkoholen auf die freie Säure schwerer veresterbare und zugleich nach Analogie mit den alkylierten Essigsäuren das schwächere, also bei Einwirkung von Alkoholen auf das Anhydrid schwerer veresterbare. In den *o*-Estersäuren ist daher das secundäre Carboxyl als verestert anzunehmen. Das Verhältnis $\frac{K_\alpha}{K_\beta}$ würde sich bei den genannten drei Formeln der Reihe nach zu 0·69, 0·78 und 0·62 berechnen. Alle drei Werte stimmen mit dem gefundenen (0·74) gut überein.

Die Formel von Tiemann schließt sich den Verhältnissen bei den Estersäuren insoferne weniger gut an, als sie zwei secundäre Carboxyle enthält, die sich sowohl hinsichtlich ihrer Stärke, als auch bezüglich der sterischen Hinderungen nur wenig unterscheiden sollten.

Die Formel von Wagner enthält ein primäres und ein secundäres Carboxyl. Hinsichtlich der sterischen Hinderungen unterscheiden sich die beiden Carboxyle bedeutend; wie sich ihre Stärken verhalten, lässt sich nicht angeben, da die Affinitätsconstanten mono- und disubstituierter Essigsäuren schwankend und von gleicher Größenordnung sind.

IV. Tricarballylsäure.

Die Veresterung dieser Säure ist von Bone und Sprankling[1] untersucht worden. Sie haben die beiden möglichen Monomethylestersäuren dargestellt. Die eine entsteht durch directe Veresterung der Säure; ihr wird entsprechend den Menschutkin'schen Regeln die Formel $CH_2(CO_2CH_3)$—$CH(COOH)$—$CH_2(COOH)$ zugeschrieben. Hienach bleibt für die zweite Monoestersäure, welche aus der Anhydrosäure und durch Verseifung des Neutralesters entsteht, die Formel $CH_2(CO_2H)$—$CH(COOCH_3)$—CH_2COOH übrig.

Für die Richtigkeit dieser Formeln lässt sich noch ein weiterer Beweis angeben. W. v. Miller[2] hat neutralen

[1] Chem. Centralblatt, 1902, I, 111.

[2] Chem. Centralblatt, 1897. II, 797.

Tricarballylsäureester zu Diester verseift. Das Kalisalz dieses Diesters, gemischt mit Kaliumacetat, gab bei der Elektrolyse Äthylbernsteinsäureester. Daraus folgt, dass der angewendete Diester die Constitution $CH_2(CO_2C_2H_5)-CH(CO_2C_2H_5)-CH_2COOH$ hatte. Denn der isomere Diester hätte bei der gleichen Reaction β-Methylglutarsäure geben müssen. Diese Formel steht in Einklang mit der Regel, dass das bei der directen Veresterung leichter reagierende Carboxyl (in diesem Falle ein primäres) auch leichter verseift wird.[1] Infolge dessen ist anzunehmen, dass bei fortschreitender Verseifung zunächst das andere primäre Carboxyl reagiert und das secundäre unverseift bleibt. Hiedurch kommt man ebenfalls zu der von Bone und Sprankling angenommenen Formel des durch Verseifung entstehenden Monoesters.

Die Formeln von Bone und Sprankling stehen auch in Einklang mit den von mir aufgestellten Regeln über die Veresterung mehrbasischer Säuren, wenn man annimmt, dass das secundäre Carboxyl das stärkere ist; dann muss bei der Einwirkung von Methylalkohol auf die Anhydrosäure das secundäre Carboxyl verestert werden.

Die Annahme, dass das secundäre Carboxyl das stärkere ist, entspricht auch den bekannten Regelmäßigkeiten hinsichtlich der Affinitätsconstanten. Die Tricarballylsäure ist hinsichtlich ihres secundären Carboxyls eine zweimal in β-Stellung carboxylierte *i*-Buttersäure, dagegen hinsichtlich ihrer primären Carboxyle eine in β- und in γ-Stellung carboxylierte Buttersäure. Nun sind die Affinitätsconstanten der beiden Buttersäuren fast gleich, die negativierende Wirkung des Carboxyls in β-Stellung sehr erheblich größer als in γ-Stellung. Daraus ergibt sich, dass das secundäre Carboxyl das stärkere sein soll, oder dass die Monoestersäure, in der das secundäre (stärkere) Carboxyl esterificiert ist, die schwächere sein muss.

Die gefundenen Affinitätsconstanten stehen aber mit dieser Erwartung nicht in Einklang, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 148 (1895).

	Gefunden	Berechnet
$CH_2(COOCH_3)—CH(COOH)—CH_2(COOH)$	0·0075	0·0147
$CH_2(COOH)—CH(COOCH_3)—CH_2(COOH)$	{0·00925, 0·00945}	0·0120

Bei der unsymmetrischen Estersäure besteht eine ungewöhnliche Abweichung zwischen Beobachtung und Rechnung. Würde man die gefundenen Affinitätsconstanten vertauschen, so würde die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung, wenn auch nicht gut, so doch genügend sein, und die Reihenfolge wäre die zu erwartende.

Die gefundenen Affinitätsconstanten stehen also in Widerspruch mit den Regelmäßigkeiten, die sowohl hinsichtlich der Affinitätsconstanten, als auch der Esterbildung aus Säureanhydriden bestehen. Eine Wiederholung der Bestimmungen ist wünschenswert.

V. $\alpha\alpha$-Dimethyltricarballylsäure.

Von dieser Säure können sich drei Monomethylestersäuren ableiten:

I. $C(CH_3)_2(COOCH_3)—CH(COOH)—CH_2(COOH)$;
II. $C(CH_3)_2(COOH)—CH(COOCH_3)—CH_2(COOH)$;
III. $C(CH_3)_2(COOH)—CH(COOH)—CH_2(COOCH_3)$.

Bone und Sprankling[1] haben mindestens zwei von diesen Estersäuren erhalten.

Eine entsteht durch directe Veresterung der Säure; ihre Affinitätsconstante ist 0·0180. Bone und Sprankling schreiben ihr mit Recht die Formel III zu. Damit ist wahrscheinlich die aus der Anhydrosäure entstehende Estersäure ($K = 0·0186$) identisch.

Eine zweite Monoestersäure entsteht bei der Verseifung des Neutralesters ($K = 0·00865$).

Die berechneten Affinitätsconstanten sind für Formel I 0·0172, für II 0·0098, für III 0·0150. Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung für III ist als gut zu bezeichnen.

---

[1] Chem. Centralblatt, 1902 I, 111.

Die Bildung der Estersäure III aus der Anhydrosäure steht mit der Regel, dass bei dieser Reaction das stärkere Carboxyl verestert wird, nur in Einklang, wenn man der Anhydrosäure die Formel

$$\begin{array}{ccc} CO & \text{———O———} & CO \\ | & & | \\ C(CH_3)_2 & -CH(COOH)- & CH_2 \end{array}$$

beilegt. Es ist zu erwarten, dass das primäre Carboxyl stärker ist als das tertiäre und daher esterificiert wird. Das secundäre Carboxyl ist dagegen stärker als das primäre. Würde man daher annehmen, dass das secundäre Carboxyl an der Anhydridbildung betheiligt ist, so wäre die Entstehung der Estersäure II aus der Anhydrosäure zu erwarten.

Dass der Estersäure aus der Anhydrosäure die Formel I zukommt, ist unwahrscheinlich, da zwischen den Estersäuren I und III ein größerer Unterschied in der Affinitätsconstante zu erwarten ist, als ihn die Producte der directen Veresterung und der Esterbildung aus Anhydrosäure aufweisen.

Da methylierte Glutarsäuren leicht Anhydride geben,[1] besteht vorläufig kein Hindernis, der Anhydrosäure obige Formel zu geben. Man kann daher bis auf weiteres annehmen, dass die Veresterung der Anhydrosäure mit der Regel in Einklang steht.

Der durch Verseifung erhaltenen Estersäure kommt wegen ihrer Affinitätsconstante offenbar die Formel II zu. Es wird also in diesem Falle nicht, wie man erwarten sollte, das tertiäre, sondern das secundäre Carboxyl am schwersten verseift. Diese Erscheinung steht nicht ohne Analogie da. Es sind ja bei aromatischen Säuren Fälle bekannt, wo in unsymmetrischen Dicarbonsäuren das durch Alkohol und Mineralsäure leichter esterificierbare Carboxyl auch leichter verseift wird (Oxyterephtalsäure,[2] 4-Nitrophtalsäure[3]).

[1] Auwers, Ber. der Deutschen chem. Ges., *31*, 2113 (1898).

[2] Wegscheider und Bittner, Monatshefte für Chemie, *21*, 653 (1900).

[3] Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, *21*, 810 (1900).

Zusammenfassung.

1. Der 4-Oxyphtalmethylestersäure vom Schmelzpunkt 166° kommt auf Grund ihrer Leitfähigkeit die Constitution $COOH : COOCH_3 : OH = 1 : 2 : 4$ zu. Bei der Estersäure der 4-Nitrophtalsäure gestattet die Leitfähigkeit keinen sicheren Schluss auf die Constitution.

2. Die von Bredt und von Anschütz auf Grund der Bredt'schen Kampfersäureformel aufgestellten Formeln der Kampferestersäuren stehen mit allen bekannten Thatsachen, sowie mit den für die Esterbildung und die Affinitätsconstanten giltigen Gesetzmäßigkeiten in Einklang. Das gleiche gilt von den Formeln der Estersäuren, die auf Grund der Kampfersäureformeln von Bouveault, Perkin und Schryver aufgestellt werden können.

3. Die chemischen Beobachtungen über die Estersäuren der Tricarballylsäure stehen mit den Gesetzmäßigkeiten für die Esterbildung und für die Affinitätsconstanten in gutem Einklang, aber nicht mit den experimentell gefundenen Affinitätsconstanten.

4. Es wird die Constitution der Estersäuren der $\alpha\alpha$-Dimethyltricarballylsäure erörtert. Die Affinitätsconstante der durch Verseifung des Neutralesters entstehenden Monoestersäure führt zu dem Schlusse, dass das secundäre Carboxyl in diesem Falle nicht nur schwerer als das primäre, sondern auch schwerer als das tertiäre verseift wird. Die Esterbildung aus der Anhydrosäure steht mit den Esterbildungsregeln in Übereinstimmung, wenn man Anhydridbildung zwischen den in γ-Stellung befindlichen Carboxylen annimmt.

VI. SITZUNG VOM 20. FEBRUAR 1902.

Der Secretär, Hofrath V. v. Lang, legt folgende eingelangte Arbeiten vor:

I. »Über elliptische Tangentenformeln«, von Prof. Josef Sterba in Wien;

II. »Die Imaginärprojection der Raumcurven vierter Ordnung, erster Art«, von Prof. F. J. Obenrauch in Brünn;

III. »Magnetische Messungen, ausgeführt im Pamir im Sommer 1900«, von Prof. Dr. B. W. Stankewitsch in Warschau;

IV. »Darstellung der Linien gleicher Helle für krumme Flächen«, von Prof. Emil Grünberger in Trautenau.

Herr Karl Moser in Klagenfurt übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Selbstthätige Kuppelung für Eisenbahn-Waggons«.

Das c. M. Th. Fuchs übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Nachträge zur Kenntnis der Tertiärbildungen von Eggenburg«.

Emil Waelsch, Professor an der technischen Hochschule in Brünn, übersendet eine Mittheilung, betitelt: »Binäranalyse zur Rotation eines starren Körpers«.

Das w. M. Hofrath F. Mertens überreicht eine Abhandlung mit dem Titel: »Ein Beweis des Galois'schen Fundamentalsatzes«.

Das w. M. Prof. Franz Exner überreicht eine im Physikalischen Institut der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit, betitelt: »Über die durch den Verlauf der Zweiphasencurve bedingte maximale Arbeit«, von Dr. Stefan Meyer.

Derselbe legt ferner zwei Abhandlungen von Dr. V. Conrad vor: »Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektricität VIII und IX«.

Das w. M. Prof. V. Uhlig legt eine Arbeit von Franz Baron Nopcsa jun. vor, betitelt: »Dinosaurierreste aus Siebenbürgen III (*Mochlodon* und *Onychosaurus*)«.

Ferner legt derselbe eine Arbeit desselben Verfassers vor, betitelt: »Notizen über cretacische Dinosaurier«.

Prof Dr. Friedrich Berwerth überreicht eine Mittheilung, betitelt: »Über das neue Meteoreisen von Mukerop«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Reinhardt, Georg: Meine Schwerkraft-Hypothese. Hann. Münden.

Wiesner, Julius, Dr. Prof.: Franz Unger. Gedenkrede, gehalten am 14. Juli 1901 anlässlich der im Arkadenhofe der Wiener Universität aufgestellten Unger-Büste. Wien, 1902. 8°.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CXI. BAND. III. HEFT.

ABTHEILUNG IIb.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

VII. SITZUNG VOM 6. MÄRZ 1902.

Erschienen: Monatshefte für Chemie, Band XXIII, Heft 1 (Jänner 1902).

Von dem am 22. Februar l. J. in Wien erfolgten Ableben des wirklichen Mitgliedes der philosophisch-historischen Classe, Hofrathes Prof. Dr. Max Büdinger, wurde in der Gesammtsitzung vom 27. Februar l. J. Erwähnung gethan und dem Beileide der Mitglieder durch Erheben von den Sitzen Ausdruck verliehen.

Der Secretär, Hofrath V. v. Lang, legt folgende Arbeiten vor:

I. »Über die saure Natur des Acetylens«,

II. »Über die Fähigkeit des Kohlenstoffes, Ionen zu bilden«, beide von Dr. Jean Billitzer in Göttingen.

III. »Eine Ergänzung der van der Waal'schen Theorie des Cohäsionsdruckes«, von Prof. Dr. O. Tumlirz in Czernowitz.

IV. »Der Gefrierpunkt von Wasser und einigen wässerigen Lösungen unter Druck«, von Dr. Anton Lampa.

Das w. M. Hofrath L. Pfaundler übersendet eine Arbeit von Dr. Franz Streintz in Graz unter dem Titel: »Über die elektrische Leitfähigkeit von gepressten Pulvern. 2. Mittheilung: Die Leitfähigkeit von Metall-Oxyden und -Sulfiden«.

Das c. M. Prof. Hans Molisch in Prag übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Über Heliotropismus im Bacterienlichte«.

Das c. M. Prof. Ernst Lecher übersendet eine Arbeit unter dem Titel: »Beeinflussung des elektrischen Funkens durch Elektrisierung«.

Herr Ing. Jos. Schornstein in Wien übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Holzdauerprobe«.

Das w. M. Hofrath Franz Steindachner überreicht eine Mittheilung von Dr. H. A. Krauss, betitelt: »Diagnosen neuer Orthopteren aus Südarabien und von der Insel Sokotra« als Vorläufer eines ausführlichen Berichtes über die von Prof. Dr. Oscar Simony während der südarabischen Expedition der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien gesammelten Orthopteren.

Das w. M. Prof. K. Grobben überreicht das von der Verlagsbuchhandlung Alfred Hölder in Wien der kaiserlichen Akademie geschenkweise überlassene III. Heft von Band XIII der »Arbeiten aus den zoologischen Instituten der Universität Wien und der zoologischen Station in Triest«.

Das w. M. Hofrath A. Lieben überreicht drei Abhandlungen aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien:

I. »Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren, VI. Abhandlung«, von Rud. Wegscheider.
II. »Dasselbe, VII. Abhandlung: Über die Veresterung der 4-Oxypthalsäure«, von Rud. Wegscheider und Rich. Piesen.
III. »Dasselbe, VIII. Abhandlung: Über die Veresterung der Nitroterephthalsäure II«, von Rud. Wegscheider.

Ferner überreicht Hofrath Ad. Lieben vier Abhandlungen aus dem chem. Laboratorium des k. k. technologischen Gewerbemuseums.

I. »Über Dinitrobenzaldehyd«, von P. Friedländer und P. Cohn.

II. »Über Oxynaphtochinone«, von P. Friedländer und L. Silberstern.

III. »Über Dinitrozimmtsäure«, von P. Friedländer und R. Fritsch.

IV. »Derivate der Nitrophtalsäuren«, von H. Seidel und J. C. Bittner.

Endlich überreicht Hofrath Lieben noch zwei Abhandlungen aus seinem Laboratorium:

I. »Zur Kenntnis des Gleichgewichtes zwischen Dextrose und Maltose«, von Dr. C. Pomeranz.

II. »Über die Löslichkeit der Salze optisch activer einbasischer Säuren«, von Dr. C. Pomeranz.

Dr. J. Valentin überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Der Staubfall vom 9. bis 12. März 1901«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Carte géologique internationale de l'Europe, livraison IV. Berlin, MDCCCCII.

Matiegka, Heinrich, Bericht über die Untersuchung der Gebeine Tycho Brahe's. Prag, 1901. 8°.

Parfait, Edmond, La Quadrature du Cercle. Nancy, 1902. 4°.

Studnička, F. J., Bericht über die Astrologischen Studien des Reformators der beobachtenden Astronomie Tycho Brahe. Prag, 1901. 8°.

Technische Hochschule in Berlin, Die Grenzen der Schifffahrt. Festrede zum Geburtsfeste S. Maj. des Kaisers und Königs Wilhelm II., gehalten vom Rector Bubendey. Berlin, 1902. 8°.

Université de Liège (Institut de Physiologie), Travaux de Laboratoire de Léon Fredericq; tome VI. Liège, 1901. 8°.

University of Pennsylvania in Philadelphia, Publications, new series No. 6. Philadelphia, 1901. 8°.

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren

(VI. Abhandlung)

von

Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1902.)

Im folgenden theile ich einige gelegentlich gemachte Beobachtungen mit, die sich auf die Veresterung der Hemipinsäure, Oxyterephtalsäure und Papaverinsäure beziehen.

I. Hemipinsäure.

Die Constitution der isomeren Hemipinestersäuren ist mit genügender Sicherheit festgestellt.[1] Die Constitutionsbestimmung beruhte zum Theil auf den Bildungsweisen der Estersäuren aus Hemipinsäure (insbesondere aus der freien Säure mit Alkoholen und Mineralsäuren, sowie aus ihrem sauren Kalisalz mit Alkyljodiden), ferner namentlich auf ihren Eigenschaften (Affinitätsconstanten u. s. w.) und auf der Bildung von α-Hemipinestersäuren aus den wahren Opiansäureestern. Die Deutung der letzteren Reaction ist natürlich davon abhängig, welche Constitution man den Opiansäureestern zuschreibt; indes ist auch die Constitution der Opiansäureester genügend sichergestellt.[2] Die Bedenken gegen die angenommenen Formeln

---

[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 125, 130, 132, 133, 140 1895).

[2] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *17*, 120 (1896).

der Opiansäureester, welche man daraus ableiten könnte, dass nach den bisherigen Angaben die Phtalaldehydsäure sich bei der Veresterung anders zu verhalten schien als die Opiansäure, sind seither weggefallen, da nach einer freundlichen Privatmittheilung des Herrn Prof. Graebe Opiansäure und Phtalaldehydsäure sich bei der Veresterung in der That gleichartig verhalten. Ich habe inzwischen noch das Verhalten der Opiansäureester gegen *m*-Phenylendiaminchlorhydrat geprüft; dasselbe steht, wie im folgenden mitgetheilt wird, mit den angenommenen Formeln der Opiansäureester im Einklang.

Wenn somit auch kein Grund vorliegt, an den angenommenen Constitutionsformeln der Hemipinestersäuren zu zweifeln, war ich doch seit längerer Zeit bestrebt, den Constitutionsnachweis auch mit Hilfe von Reactionen zu führen, bei denen die isomeren Hemipinestersäuren aus isomeren Verbindungen entstehen oder in Isomere übergeführt werden. Entsprechend der Bildung von α-Estersäuren aus wahren Opiansäureestern versuchte ich die β-Hemipinestersäuren aus den ψ-Estern der Opiansäure darzustellen.[1] Diese Versuche blieben wegen der Leichtverseifbarkeit der ψ-Ester durch Wasser erfolglos; die einmal beobachtete Bildung einer geringen Menge von α-Hemipinäthylestersäure aus Opiansäure-ψ-Äthylester ist jedenfalls einer Verunreinigung des ψ-Esters mit wahrem Ester zuzuschreiben, da sie mit reinen Präparaten nicht wiedererhalten werden konnte.

Ich habe daher die Oxydation des Opiansäure-ψ-Methylesters bei Ausschluss von Wasser versucht, aber ebenfalls ohne das gewünschte Ergebnis. Wohl wurden bei den im folgenden zu beschreibenden Versuchen in ätherischer Lösung zweimal (einmal mit Wasserstoffsuperoxyd, einmal mit Chloranil) in sehr geringer Menge Fractionen vom Schmelzpunkt 125 bis 132$^1/_2$°, beziehungsweise 139 bis 140$^1/_2$° erhalten, welche jedenfalls Opiansäure enthielten, aber daneben auch eine Hemipinestersäure zu enthalten schienen, da sie beim Verseifen ein Säuregemisch lieferten, welches Hemipinsäurereactionen gab. Da nun die betreffenden Fractionen keine Eisenreaction gaben,

[1] Monatshefte für Chemie, *13*, 264 (1892); *16*, 85, 130 (1895).

müsste es sich um β-Hemipinmethylestersäure gehandelt haben, deren Schmelzpunkt bei 137 bis 138° liegt und deren Entstehung aus dem Opiansäure-ψ-Ester nach den von mir aufgestellten Formeln zu erwarten ist. Indes sind diese Befunde keineswegs unzweideutig.[1] Mit Sicherheit kann nur gesagt werden, dass der Opiansäuremethyl-ψ-Ester in ätherischer Lösung gegen Oxydationsmittel recht widerstandsfähig ist. Das steht mit der angenommenen Formel

$$C_6H_2(OCH_3)_2\left\langle\begin{matrix}\mathbf{CH}(OCH_3)\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle O$$

im Einklang. Denn diese Formel lässt nicht erwarten, dass das fettgedruckte Wasserstoffatom der Oxydation besonders zugänglich sei.

Die Überführung der isomeren Hemipinmethylestersäuren in isomere Abkömmlinge durch trockene Destillation der Silbersalze gelang nicht, weil Umlagerung eintritt.[2] Von den zahlreichen anderen Wegen, auf denen die Constitutionsbestimmung durch Gewinnung isomerer Abkömmlinge aus den isomeren Hemipinestersäuren versucht werden kann, schien einer besonders einfach, nämlich die Überführung der Estersäuren in Aminsäuren und der Abbau der letzteren mit Brom und Alkali. Die von Hoogewerff und van Dorp[3] dargestellten Hemipinaminsäuren sind leicht zugänglich und können der Einwirkung von Brom und Alkali unterworfen werden. Es handelte sich also wesentlich darum, entweder die Umwandlung der Hemipinestersäuren in die Hemipinaminsäuren oder die umgekehrte Umwandlung durchzuführen. Diese letztere Umwandlung hat van der Meulen[4] für die α-Verbindungen durchgeführt, indem er α-Hemipinaminsäure in das Chlorhydrat ihres *i*-Methylesters

---

[1] Die schwachen Hemipinsäurereactionen nach dem Verseifen könnten auch dadurch entstanden sein, dass die Zerlegung der Opiansäure in Mekonin und Hemipinsäure schon in geringem Maße beim Eindampfen alkalischer Lösungen am Wasserbad eintritt.

[2] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 100 (1895).

[3] Rec. des trav. chim. des Pays-Bas, *14*, 271 (1895).

[4] Rec. trav. chim., *15*, 323 (1896).

und letzteres mittels Kaliumnitrit in α-Hemipinmethylestersäure überführte. Bei den β-Verbindungen verlief dagegen die Reaction nicht in ähnlicher Weise.

Ich wollte daher die Hemipinestersäuren durch Ammoniak in die Aminsäuren überführen. Die im folgenden mitzutheilenden Versuche zeigen aber, dass die Umwandlung mindestens bei den β-Estersäuren auf Schwierigkeiten stößt. Überdies scheint nach einer Mittheilung von Errera[1] das Ammoniak mit dem freien Carboxyl von Estersäuren in Reaction treten zu können. Allerdings bedarf diese Angabe vielleicht noch einer Prüfung. Es ist auffällig, dass das gebildete Amid, welches nur phenolische Hydroxylgruppen enthält, in Ammoniak löslich sein sollte, die Estersäure dagegen, aus der das Amid entsteht, nicht. Jedenfalls habe ich mich veranlasst gesehen, die Versuche über die Einwirkung von Ammoniak auf die Hemipinestersäuren vorläufig zurückzustellen und lasse gegenwärtig im Anschluss an die von Curtius geschaffenen Methoden durch Herrn stud. phil. v. Rusnow die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Estersäuren untersuchen. Hierüber wird später Mittheilung gemacht werden. Ferner soll versucht werden, die Hemipinestersäuren in Esterchloride und diese in Aminsäuren zu verwandeln.

Verhalten der Opiansäureester gegen *m*-Phenylendiaminchlorhydrat. B. v. Bitto[2] hat gefunden, dass *m*-Phenylendiaminchlorhydrat in wässeriger oder alkoholischer Lösung mit Aldehyden eine Färbung (in der Regel gelb) mit grüner Fluorescenz gibt. Die Reaction tritt auch bei aromatischen Aldehyden ein, aber nicht ausnahmslos. Vanillin gibt z. B. die Reaction nicht.

Ich verwendete eine wässerige Lösung des Reagens und überzeugte mich, dass sie mit alkoholischer Benzaldehydlösung eine starke Gelbfärbung gab. Die Fluorescenz war anfangs nicht deutlich, wohl aber nach mehrstündigem Stehen. Mit dem verwendeten absoluten Alkohol gab das Reagens keine Reaction.

Opiansäuremethylester (Schmelzpunkt 81 bis 84°) in alkoholischer Lösung gab mit dem Reagens sofort schwache Gelb-

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *32*, 2795 (1899).
[2] Zeitschr. für analyt. Chemie, *36*, 369 (1897).

färbung, die beim Stehen stärker wurde. Fluorescenz konnte ich nicht mit Sicherheit constatieren. Dagegen gab Opiansäure-ψ-Methylester (Schmelzpunkt 103 bis 104°) in alkoholischer Lösung keine Reaction. Der Unterschied im Verhalten der beiden Ester war schon bei kurzem Stehen sehr deutlich und wurde beim Stehen über Nacht auffallend.

Auch die alkoholische Lösung einer anderen Probe von *m*-Phenylendiaminchlorhydrat verhielt sich gegen die beiden Opiansäuremethylester in gleicher Weise. Nur war die Färbung beim wahren Opiansäureester anfangs sehr schwach; doch wurde der Unterschied im Verhalten der beiden Ester bei mehrstündigem Stehen sehr deutlich.

Das Verhalten der Opiansäureester gegen *m*-Phenylendiaminchlorhydrat bestätigt daher in ähnlicher Weise wie das Verhalten gegen Fuchsin und schwefelige Säure[1] die Annahme, dass die sogenannten wahren Ester der Opiansäure die unveränderte Aldehydgruppe enthalten, die ψ-Ester dagegen nicht.

Verhalten des Opiansäuremethyl-ψ-Esters gegen Wasserstoffsuperoxyd. Da die ψ-Ester der Opiansäure durch Wasser sehr leicht verseift werden, versuchte ich die Oxydation mit Reagentien durchzuführen, welche in nichtwässeriger Lösung angewendet werden können. Ein solches Oxydationsmittel ist das Wasserstoffsuperoxyd, welches bequem in ätherischer Lösung benützt werden kann. Indes haben die diesbezüglichen Versuche nicht zum Ziele geführt.

Als eine ätherische Lösung des Opiansäuremethyl-ψ-Esters mit einer nicht getrockneten ätherischen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd vermischt und 17 Stunden gekocht wurde, trat größtentheils Verseifung ein. Bei der Aufarbeitung wurden überwiegend freie Opiansäure und Hemipinsäure, welche jedenfalls durch Oxydation der Opiansäure entstanden ist, gefunden.

Bei einem zweiten Versuche wurde der ψ-Ester (5·04 *g*) in Äther gelöst, der zuerst mit Kalilauge geschüttelt und dann mit Chlorcalcium getrocknet worden war. Die ätherische Lösung des Wasserstoffsuperoxydes wurde ebenfalls über Chlorcalcium getrocknet. Das Gemisch der beiden Lösungen wurde 23 Tage

[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *17*, 111 (1896).

stehen gelassen. Die Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd wurde schwächer, verschwand aber nicht vollständig. Etwas ψ-Ester war inzwischen wegen der sinkenden Temperatur auskrystallisiert. Dieser wurde abfiltriert und das Filtrat stark abdestilliert. Hiebei wurde eine reichliche Krystallisation von unverändertem ψ-Ester erhalten. Die Mutterlauge wurde vom Wasserstoffsuperoxyd durch Schütteln mit angesäuerter Kaliumpermanganatlösung[1] befreit und gab dann beim Verdunsten einen bei 90 bis 94° schmelzenden Rückstand. Nun wurden alle Fractionen vereinigt und mit sehr verdünntem Ammoniak verrieben. Das Ungelöste war nahezu reiner ψ-Ester (Schmelzpunkt 102 bis $103^1/_2$°, Gewicht 4·68 *g*). Die ammoniakalische Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand betrug nur 0·1 *g* und schmolz bei 125 bis $132^1/_2$°. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurden daraus Opiansäure, eine Fraction vom Schmelzpunkt 131 bis $137^1/_2$° ohne Eisenreaction und ein niedrig schmelzendes Gemisch erhalten. Letzteres gab nach dem Verseifen nur schwach die Hemipinsäurereactionen. β-Hemipinestersäure konnte vielleicht in der Fraction vom Schmelzpunkt 131 bis $137^1/_2$° enthalten sein. Indes gab sie nach dem Verseifen die Reactionen der Hemipinsäure mit Eisenchlorid und Bleiacetat ebenfalls nur schwach und enthielt daher jedenfalls zum großen Theile Opiansäure. Der Schmelzpunkt des Verseifungsproductes lag bei 125 bis 140°.

Es ist also spurenweise Verseifung und Oxydation eingetreten. Die Bildung einer Hemipinestersäure konnte nicht bewiesen werden.

Verhalten des Opiansäuremethyl-ψ-Esters gegen Chromtrioxyd. ψ-Ester wurde zusammen mit einem Drittel seines Gewichtes an Chromtrioxyd in über Natrium destilliertem Äther gelöst und $^3/_4$ Stunden gekocht. Die fast farblose Lösung wurde von der chromhaltigen Ausscheidung, welche nur wenig organische Substanz enthielt, abfiltriert. Dann wurde die ätherische Lösung mit sehr verdünnter Kalilauge durchgeschüttelt. Im Äther blieb der größte Theil des angewendeten ψ-Esters unverändert zurück. Aus der kalischen Lösung konnte etwas Opian-

[1] Brühl, Ber. der Deutschen chem. Ges., *28*, 2858 Anm. (1895).



säure und eine sehr geringe Menge einer schmierigen Substanz mit missfärbiger Eisenreaction (vielleicht methylnorhemipinsäurehaltige Hemipinsäure) gewonnen werden. Das Chromtrioxyd wurde jedenfalls in der Hauptsache durch den Äther reduciert, welcher bekanntlich davon angegriffen wird.

Verhalten des Opiansäuremethyl-ψ-Esters gegen Chloranil. Es wurde Trichlorchinon enthaltendes Chloranil verwendet, welches nach der Vorschrift von Graebe[1] dargestellt wurde.

Gleiche Gewichtsmengen ψ-Ester und Chloranil wurden in über Natrium getrocknetem Äther gelöst und gekocht. Ein Vorversuch (mit 1·2 *g* ψ-Ester und vierstündigem Kochen) gab eine kleine Fraction vom Schmelzpunkt 139 bis $140^1/_2$°, welche neben Opiansäure β-Hemipinestersäure zu enthalten schien, da sie keine Reaction mit Eisenchlorid oder Bleiacetat gab, während nach dem Verseifen mit diesen Reagentien die Hemipinsäurereactionen auftraten.

Allein bei der Wiederholung des Versuches mit 15 *g* ψ-Ester und 40stündigem Kochen wurde die Substanz nicht wiedererhalten. Es trat keine Fraction auf, welche Hemipinestersäuren enthalten konnte, wohl aber eine kleine Menge freier Opiansäure. Unveränderter ψ-Ester wurde in erheblicher Menge zurückgewonnen.

Verhalten des Opiansäuremethyl-ψ-Esters gegen Kaliumpermanganat und Aceton. Sachs[2] hat darauf aufmerksam gemacht, dass man bei Oxydationen mit Kaliumpermanganat Aceton als Lösungsmittel verwenden kann. Die Anwendung dieses Verfahrens auf den Opiansäure-ψ-Ester hat nicht zu dem gewünschten, aber zu einem anderen bemerkenswerten Ergebnis geführt.

Das verwendete Aceton wurde zweimal über Kaliumpermanganat destilliert, dann über Kaliumcarbonat getrocknet.[3] In 25 cm^3 dieses Acetons wurden 5 *g* Opiansäuremethyl-ψ-Ester (Schmelzpunkt 103 bis 104°) gelöst, dann zu dieser am Rück-

[1] Liebig's Ann., *146*, 8 (1868).

[2] Ber. der Deutschen chem. Ges., *34*, 497 (1901).

[3] A. a. O., S. 501.

flusskühler kochenden Lösung eine Lösung von ungefähr $2^1/_2$ *g* Kaliumpermanganat in 175 *cm*³ Aceton hinzugefügt. Der Zusatz geschah anfangs sehr langsam; da aber keine baldige Entfärbung eintrat, wurde dann rascher vorgegangen, so dass in $^3/_4$ Stunden das ganze Kaliumpermanganat zugeflossen war. Dann wurde noch $2^3/_4$ Stunden gekocht und von Mangansuperoxyd abfiltriert.

Aus dem Manganniederschlag konnte durch Auskochen mit Alkohol, Ansäuern des schwach alkalischen Alkoholrückstandes und Umkrystallisieren der auskrystallisierenden oder durch Ausäthern gewonnenen organischen Substanzen aus Wasser und Benzol 0·18 *g* Opiansäure und 0·09 *g* Mischfractionen erhalten werden, welche überwiegend aus Opiansäure bestanden, aber auch Hemipinsäure und vielleicht Hemipinestersäuren enthielten. Letztere zu isolieren gelang nicht.

Die vom Manganniederschlag abfiltrierte Acetonlösung war noch schwach roth. Sie wurde mit etwas schwefeliger Säure entfärbt und nach dem Abfiltrieren der geringen Ausscheidung (welche mit dem oben erwähnten Manganniederschlag vereinigt wurde) fast zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt, das Ungelöste abfiltriert und die Lösung nach stärkerem Ansäuern ausgeäthert. Die so gewonnenen organischen Substanzen wurden wieder vereinigt und aus Benzol umkrystallisiert. Die ersten Fractionen zeigten unscharfe Schmelzpunkte über 150°, die letzte Fraction war in der Hauptsache unveränderter ψ-Ester. Letzterer wurde durch Behandlung mit sehr verdünntem Ammoniak von etwas freier Opiansäure befreit, dann aus Methylalkohol und aus Äther umkrystallisiert. Hiedurch wurde der ψ-Ester von geringen Mengen höherschmelzender Substanzen befreit; er schmolz dann bei $102^1/_2$ bis 104° und gab beim Umkrystallisieren aus Wasser Opiansäure vom Schmelzpunkt $145^1/_2$ bis 146°.

Die höherschmelzenden Fractionen wurden ebenfalls durch Ammoniak von freier Opiansäure (Schmelzpunkt 145 bis 147°) getrennt. Sie schmolzen dann bei 197 bis 208°.

Ausbeute: 2·3 *g* hochschmelzende Substanz, 0·8 *g* unveränderter ψ-Ester, 1·1 *g* Opiansäure, höchstens 0·05 *g* Hemipinsäure und deren Estersäuren.

Die hochschmelzende Substanz war ein Gemenge, dessen Zerlegung nicht vollständig gelang. Zum Umkrystallisieren wurden Alkohol, Benzol, Äther und Aceton verwendet; letzteres erwies sich als das geeignetste Lösungsmittel. Die Hauptmenge der Substanz ist wahrscheinlich Opiansäureanhydrid; daneben wurde ein Körper vom Schmelzpunkt 192 bis 194° erhalten.

Die als Opiansäureanhydrid angesprochene Substanz wurde aus Aceton in schönen Nadeln erhalten, die meist bei etwa 215 bis 218° schmolzen; doch wurden auch kleine Fractionen von höherem Schmelzpunkt (höchstens 223 bis 224°) erhalten. Die Hauptmenge ließ sich trotz wiederholten Umkrystallisierens aus Aceton nicht auf diesen höheren Schmelzpunkt bringen. Der Schmelzpunkt des reinen Opiansäureanhydrids liegt nach Liebermann[1] bei 234°.

Die Analysen ergaben:

I. 0·1964 *g* aus Aceton krystallisierte und bei 100° getrocknete Substanz vom Schmelzpunkt 215 bis 217° lieferten 0·0721 *g* H_2O und 0·4274 *g* CO_2.

II. 0·1322 *g* aus Aceton krystallisierte und bei 100° getrocknete Substanz vom Schmelzpunkt 214 bis 215° lieferten 0·0492 *g* H_2O und 0·2867 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_9$
C....	59·34	59·14	59·68
H....	4·11	4·16	4·51

Die Zahlen stimmen zwar nicht besonders gut mit der Formel, stehen aber doch der Annahme, dass Opiansäureanhydrid vorliege, nicht im Wege. Denn dieser Körper ist überhaupt schwer ganz analysenrein zu erhalten, wie die von früheren Beobachtern gefundenen Zahlen zeigen:

	Matthiessen und Wright[2]	Wegscheider[3]		Liebermann[4]	
% C....	58·4	58·69	58·76	59·27	59·42
% H....	4·6	4·99	4·48	4·63	4·54

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *19*, 2286 (1886).

[2] Ann. Chem. Pharm. Suppl. *7*, 65 (1870). Da mir die von Matthiessen und Wright gefundenen Zahlen nicht zur Hand sind, setze ich die aus ihrer Formel $C_{40}H_{38}O_{19}$ berechneten ein.

[3] Monatshefte für Chemie, *4*, 263 (1883).

[4] Ber. der Deutschen chem. Ges., *19*, 2286 (1886).

Die Moleculargewichtsbestimmung stimmte auf Opiansäureanhydrid; allerdings musste sie mit einer sehr kleinen Substanzmenge ausgeführt werden.

0·2384 *g* aus Aceton krystallisierte und bei 100° getrocknete Substanz vom Schmelzpunkt 213 bis 217° gaben, in 24·32 *g* Phenol gelöst, im Eykman-schen Apparat eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·18° (Mittel aus drei Beobachtungen). Das Thermometer war in $^1/_{20}$-Grade getheilt.

Setzt man die Depressionsconstante des Phenols gleich 72, so ergibt sich das Moleculargewicht zu 392, während die Formel $C_{20}H_{18}O_9$ 402·1 verlangt.

Ausschlaggebend für die Auffassung der Substanz als Opiansäureanhydrid war mir ihr Verhalten gegen Kalilauge. 0·60 *g* aus verschiedenen Fractionen, deren Schmelzpunkte zwischen 199 und 211° und 219 und 222°, aber größtentheils zwischen 214 und 220° lagen, wurden mit 10 cm^3 Normal-kalilauge drei Stunden gekocht; dabei trat Lösung ohne Gelbfärbung ein. Um etwa gebildetes Aceton nachzuweisen, wurden dann 10 cm^3 Wasser zugefügt und diese wieder abdestilliert. Das Destillat gab eine minimale Jodoformbildung mit Jod und Kali. Ein anderer Theil des Destillates wurde mit etwas Benzaldehyd,[1] dann mit Alkohol bis zur Lösung, endlich mit Kalilauge versetzt und 36 Stunden stehen gelassen; es entstand eine sehr geringe, zur Schmelzpunktsbestimmung nicht ausreichende Abscheidung. Die Acetonprobe von Reynolds-Gunning[2] verlief negativ. Somit ist Aceton höchstens in Spuren gebildet worden. Aus der alkalischen Lösung konnten 0·57 *g* Opiansäure isoliert werden; außerdem wurde eine geringe Menge durch einen Sirup verunreinigter Krystalle erhalten, die jedenfalls noch etwas Opiansäure enthielten.

Hieraus ergibt sich, dass bei der Bildung des Körpers keine Oxydation der Opiansäure stattgefunden hat. Auch das Aceton kann an seiner Bildung kaum betheiligt gewesen sein. Aus dem von G. Goldschmiedt[3] erhaltenen Condensationsproduct $C_{23}H_{22}O_9$ hätten sich allerdings 0·57 *g* Opiansäure

[1] Vergl. Vorländer und Hobohm, Ber. der Deutschen chem. Ges., *29*, 1840 (1896).

[2] Zeitschr. für anal. Chemie, *24*, 148 (1885).

[3] Monatshefte für Chemie, *12*, 475 (1891).

bilden können, während Opiansäureanhydrid 0·62 *g* Opiansäure geben kann. Aber die Opiansäure kann nicht quantitativ isoliert werden, und außerdem schließen die Eigenschaften das Vorliegen des Goldschmiedt'schen Körpers aus. Wäre das Aceton an der Bildung des Körpers betheiligt, so müsste auch zugleich Oxydation eingetreten sein, und dadurch würde die zu erwartende Ausbeute an Opiansäure vermindert. Nach der Formel $C_{23}H_{22}O_{11}$ wären nur 0·53 *g* Opiansäure zu erwarten. Somit deutet die erzielte Ausbeute auf das Vorliegen von Opiansäureanhydrid. Die Beweiskraft des Versuches wird dadurch beeinträchtigt, dass die Wägungen auf einer Hornwage vorgenommen wurden, bei der Fehler von 0·01 bis 0·02 *g* möglich sind; aber als gewichtiger Wahrscheinlichkeitsgrund darf der Versuch wohl betrachtet werden.

Die Bildung von Opiansäureanhydrid aus Opiansäure-ψ-Ester bei der Einwirkung von Aceton und Kaliumpermanganat ist auffallend. Man konnte daran denken, dass die Anhydridbildung erst bei der Aufarbeitung geschah; aus der zur Entfärbung des Permanganats verwendeten schwefeligen Säure konnte sich Schwefelsäure bilden, welche beim Eindampfen der Acetonlösung die Anhydridbildung bewirken konnte. Um diese Vermuthung zu prüfen, habe ich je 0·56 *g* Opiansäure und Opiansäuremethyl-ψ-Ester in je 50 cm^3 Aceton, die mit je 2·5 cm^3 Normalschwefelsäure versetzt waren, gelöst und die Lösungen eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, dann am Wasserbade verdampft. Es trat aber keine Anhydridbildung ein; die Opiansäure blieb unverändert (zurückgewonnen 0·53 *g*), der ψ-Ester wurde glatt verseift (erhalten 0·49 *g* Opiansäure statt der berechneten 0·525 *g*).

Daher muss die Bildung des Anhydrids während der Oxydation erfolgt sein. Es ist denkbar, dass das Mangansuperoxyd als wasserentziehendes Mittel wirkt. Factisch bildet sich ja nicht MnO_2, sondern seine Hydrate. Im vorliegenden Falle wurde das Permanganat vermuthlich zur völligen Verbrennung von Aceton oder von ψ-Ester in einem wasserfreien Lösungsmittel verbraucht. Durch Aufstellung der Reactionsgleichungen überzeugt man sich leicht, dass das hiebei entstehende Wasser zur Bildung von $MnO(OH)_2$ nicht ausreicht.

Es ist aber auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das Opiansäureanhydrid nicht als gewöhnliches Säureanhydrid zu formulieren und seine Bildung als ein Condensationsprocess zu betrachten ist. Auf diese Möglichkeit näher einzugehen, halte ich für verfrüht.

Neben dem als Opiansäureanhydrid angesprochenen Körper wurde noch eine Substanz vom Schmelzpunkt 192 bis 194° in geringer Menge erhalten; ob sie bereits völlig rein war, lasse ich dahingestellt. Aus Aceton krystallisierte sie in großen, klaren, farblosen, messbaren Säulen. Beim Erhitzen auf 100° werden die Krystalle trüb, erleiden aber keinen erheblichen Gewichtsverlust (0·8%). Nach mehrstündigem Trocknen beobachtete ich den Schmelzpunkt 202½ bis 206½°, nach vielstündigem Trocknen aber wieder 193 bis 194°. Ich lasse es dahingestellt, ob es sich hier um eine Polymorphie-Erscheinung oder eine umkehrbare Umlagerung von Stereoisomeren handelt. Die Analyse ergab:

0·0570 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0207 *g* H_2O und 0·1227 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für		
		$C_{23}H_{18}O_{11}$	$C_{23}H_{22}O_{11}$	$C_{21}H_{18}O_{10}$
C.....	58·70	58·71	58·21	58·59
H.....	4·06	3·86	4·68	4·22

Die Formel $C_{23}H_{22}O_{11}$ würde etwa folgender Constitution entsprechen:

$$C_6H_2(OCH_3)_2-CH-CHOH-CO-CHOH-CH-C_6H_2(OCH_3)_2$$

(erste Gruppe: $C_6H_2(OCH_3)_2$ und CH über CO und O zu einem Ring geschlossen; zweite Gruppe: CH–O–CO–$C_6H_2(OCH_3)_2$)

Der Körper würde sich von dem Goldschmiedt'schen Condensationsproduct aus Aceton und zwei Molekeln Opiansäure durch den Eintritt von zwei Hydroxylen unterscheiden. Die Aufstellung einer wasserstoffärmeren Formel begegnet insofern Schwierigkeiten, als die Annahme eines α-Diketons durch die

Farblosigkeit der Verbindung ausgeschlossen ist. Ich lasse die Natur des Körpers vorläufig dahingestellt.

Zur Prüfung des Verhaltens des Körpers gegen Kalilauge standen nur einige Centigramme einer Fraction vom Schmelzpunkt 185 bis 193° zur Verfügung, von der nicht mit Sicherheit behauptet werden kann, dass sie überwiegend aus der bei 192 bis 194° schmelzenden Substanz bestand. Diese Fraction löste sich bei kurzem Kochen nicht in gewöhnlicher Kalilauge, wohl aber bei $^3/_4$-stündigem Erwärmen am Wasserbade. Die erhaltene Lösung gab in guter Ausbeute Opiansäure und daneben in geringer Menge eine höherschmelzende, beim Umkrystallisieren aus Wasser in der Mutterlauge bleibende Substanz, welche mit Eisenchlorid eine Gelbfärbung, mit Bleiacetat einen Niederschlag gab.

Die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Opiansäure-ψ-Methylester in Acetonlösung gibt also wahrscheinlich überwiegend Opiansäureanhydrid und daneben eine bei 193 bis 194° schmelzende Substanz von unbekannter Natur. Hemipinestersäuren werden nicht oder nur in sehr geringer Menge gebildet.

Einwirkung von Ammoniak auf β-Hemipinäthylestersäure. Als eine Lösung von β-Hemipinäthylestersäure in der achtfachen Gewichtsmenge wässerigen Ammoniaks (spec. Gew. 0·88) eine Woche stehen gelassen wurde, wurden stickstoffhaltige Abkömmlinge der Hemipinsäure überhaupt nicht gebildet. 85% der Estersäure wurden unverändert zurückgewonnen, 7% in Form eines Gemisches von Estersäure mit freier Hemipinsäure (Nachweis durch die Eisen- und Bleireaction). Der Rest entfällt auf die unvermeidlichen Verluste. Es war also nur geringe Verseifung eingetreten.

Als die Estersäure in der fünffachen Menge Alkohol gelöst, die Lösung mit Ammoniak gesättigt und eine Woche stehen gelassen wurde, wurde überhaupt keine merkliche Einwirkung beobachtet.

Die Aufarbeitung geschah in beiden Fällen durch Verdunsten im Vacuum, Lösen in Wasser, Ansäuern und Ausäthern.

Beim vierstündigen Erhitzen von 1·73 *g* Estersäure mit 20 cm^3 ammoniakgesättigten absoluten Alkohols auf 100° wurde

etwa 0·01 *g* Hemipinimid gebildet. Die Hauptmenge der Estersäure blieb unverändert.

Bei einem weiteren Versuche wurden 1·24 *g* β-Estersäure mit 20 cm^3 ammoniakgesättigten Alkohols drei Tage stehen gelassen, dann sieben Stunden auf 125° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde im Vacuum verdunstet und der Rückstand mit stark verdünntem Ammoniak gelöst. Ungelöst blieb 0·15 *g* Hemipinimid vom Schmelzpunkt 216 bis 219°. Die Lösung gab beim Ansäuern eine Fällung von unveränderter Estersäure; dass der Körper stickstofffrei war, wurde hier und bei anderen Fractionen durch die Reaction mit Natrium nachgewiesen. Das Filtrat hievon wurde ausgeäthert und der Ätherrückstand mit sehr verdünntem Ammoniak verrieben. Hiebei blieb noch eine Spur Hemipinimid ungelöst; in die Lösung giengen unveränderte Estersäure und Hemipinsäure. Die mit Äther ausgeschüttelte Lösung wurde mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht, dann mit Essigsäure eben angesäuert, am Wasserbade zur Trockene verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Der Alkohol enthielt dann 0·05 *g* Hemipinimid und 0·05 *g* einer Substanz vom Schmelzpunkt 114 bis 120°, die sich als stickstofffrei erwies und wahrscheinlich unreine Estersäure war.

Im ganzen wurden 0·2 *g* Imid, 0·16 *g* Hemipinsäure und 0·46 *g* unveränderte Estersäure isoliert. Eine Hemipinaminsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Die Möglichkeit besteht allerdings, dass die 0·05 *g* Hemipinimid, welche aus der alkoholischen Lösung des Abdampfrückstandes gewonnen wurden, aus zuerst gebildeter β-Hemipinaminsäure entstanden sind. Denn diese Säure wird nach Hoogewerff und van Dorp[1] durch kochendes Wasser in Hemipinimid übergeführt. Aber wahrscheinlich ist diese Annahme nicht.

Die Versuche ergeben also, dass die β-Hemipinäthylestersäure von Ammoniak (abgesehen von der langsamen Verseifung) erst unter Bedingungen merklich angegriffen wird, unter denen die β-Hemipinaminsäure nicht mehr beständig ist.

---

[1] Rec. trav. chim., *14*, 274 (1895).

II. Oxyterephtalsäure.

Die α-Oxyterephtalmethylestersäure ist bisher nur durch Kochen von saurem oxyterephtalsaurem Kali mit Jodmethyl und etwas Methylalkohol, und zwar in sehr schlechter Ausbeute erhalten worden.[1] Bei dem Bestreben, die Darstellung dieses Körpers zu verbessern, habe ich folgende Beobachtungen gemacht.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf das saure Kalisalz. Ein Gemisch von 14 *g* käuflichem Dimethylsulfat und 20 cm^3 Methylalkohol wurde mit Kalilauge genau neutralisiert, 12 *g* entwässertes saures oxyterephtalsaures Kali hinzugefügt und vier Stunden gekocht. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Dieser wurde mit Wasser verrieben; ungelöst blieben 10 *g* roher Neutralester vom Schmelzpunkt 86 bis 90° (die reine Substanz schmilzt bei 94°). Aus dem Filtrat wurde durch Ausäthern eine kleine Menge eines Gemisches (Schmelzpunkt 123 bis 190°) gewonnen, welche nicht weiter untersucht wurde.

Dimethylsulfat im Überschuss gibt also, wie nach seinem sonstigen Verhalten zu erwarten war, ziemlich glatt Neutralester. Ob durch Verminderung der Menge des Dimethylsulfats Estersäure gewinnbar ist, habe ich nicht untersucht.

Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz. Bittner hatte diese Reaction durch Kochen im offenen Gefäß ausgeführt. Ich habe daher versucht, die Ausbeute durch Anwendung höherer Temperatur zu verbessern.

5 *g* saures Kalisalz wurde mit 5 cm^3 Jodmethyl und 10 cm^3 Methylalkohol zehn Stunden auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser, Salzsäure und etwas schwefeliger Säure versetzt und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde mit Benzol ausgekocht, wobei 3·9 *g* freie Säure ungelöst blieben. Aus der Benzollösung krystallisierte beim Einengen zuerst Estersäure (0·34 *g*), dann Neutralester (0·3 *g*) aus. Die Estersäure wurde durch Fällen der methylalkoholischen Lösung mit Wasser, sowie durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol

[1] Wegscheider und Bittner, Monatshefte für Chemie, *21*, 648 (1900).



gereinigt, wobei aber der Schmelzpunkt sich nur unerheblich änderte. Er blieb schließlich bei 168 bis 169°. Die Estersäure gab eine violette Eisenreaction. Es lag also β-Estersäure vor, welche in reinem Zustande bei 177° schmilzt. Der zu niedrige Schmelzpunkt ist vielleicht auf die Gegenwart kleiner Mengen von α-Estersäure zurückzuführen.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz verläuft also bei 100° qualitativ anders als beim Siedepunkt im offenen Gefäß, indem die isomere Estersäure entsteht. Die Bildung der β-Estersäure bei 100° ist wohl (ähnlich wie bei der Hemipinsäure[1]) auf die Bildung freier Jodwasserstoffsäure aus Jodmethyl und Methylalkohol zurückzuführen.

Nachdem somit die Anwendung höherer Temperatur nicht zur Bildung erheblicher Mengen α-Estersäure führte, habe ich durch Herrn mag. pharm. F. Gehringer einen weiteren Versuch ausführen lassen, bei welchem das von Bittner befolgte Verfahren nur insofern abgeändert wurde, als die Menge des Jodmethyls vermehrt und die Kochdauer verlängert wurde. In der That wurde hiedurch eine kleine Verbesserung der Ausbeute erzielt. 11·5 *g* saures oxyterephtalsaures Kali wurden mit Methylalkohol überschichtet und mit 15 *g* Jodmethyl 38 Stunden gekocht. Hiebei wurden 0·3 *g* α-Oxyterephtalmethylestersäure vom Schmelzpunkt 206 bis 208° erhalten.

III. Papaverinsäure.

Zum Zwecke der Bestimmung der Leitfähigkeit der Papaverinestersäuren hatte Herr Prof. G. Goldschmiedt die Güte, mir kleine Proben von Papaverinsäure und als unrein bezeichneter Papaverin-β-Methylestersäure zur Verfügung zu stellen. Bei der Darstellung der beiden Estersäuren habe ich Beobachtungen gemacht, welche die Arbeiten von Goldschmiedt und Schranzhofer,[2] sowie von Goldschmiedt und Kirpal[3] in einigen Punkten ergänzen und die ich mit Einwilligung Prof. Goldschmiedt's mittheile.

[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 131 (1895).
[2] Monatshefte für Chemie, *13*, 698 (1892).
[3] Monatshefte für Chemie, *17*, 495 (1896).

Einwirkung von Methylalkohol und Schwefelsäure auf Papaverinsäure. Dieser Versuch wurde zweimal nach der Vorschrift von Goldschmiedt und Kirpal ausgeführt, um die γ-Estersäure zu gewinnen. Bei einem Versuche krystallisierte die γ-Estersäure aus dem Reactionsproducte nicht von selbst aus, sondern erst nach dem Einengen. Aus dem Filtrat von der γ-Estersäure wurde durch Zusatz von Wasser neutraler Papaverinsäuremethylester ausgeschieden. Dieser Körper wurde von Schranzhofer[1] zuerst dargestellt und von Goldschmiedt und Kirpal[2] als Neutralester der Papaverinsäure erkannt. Mein Präparat schmolz bei 120°, während die reine Substanz den Schmelzpunkt 121 bis 122° zeigt. Aus dem Filtrat vom Neutralester konnte noch etwas Papaverinsäure isoliert werden.

Ausbeute: Beim ersten Versuch aus 1·5 *g* Papaverinsäure 0·7 *g* γ-Estersäure, 0·55 *g* Neutralester, 0·18 *g* freie Säure, 0·05 *g* niedrigschmelzende Gemische. Beim zweiten Versuch aus 1·3 *g* Papaverinsäure 0·75 *g* Estersäure und 0·32 *g* Neutralester.

Goldschmiedt und Kirpal hatten neben der γ-Estersäure nur Papaverinsäure nachgewiesen. Dass ich auch Neutralester erhielt, rührt vielleicht von der Anwendung einer etwas größeren Schwefelsäuremenge her. Nach der Vorschrift sind sieben Tropfen zu nehmen; die Tropfengröße ist aber je nach der Beschaffenheit des Randes veränderlich.

Halbverseifung des neutralen Methylesters. Diese Reaction ist noch nicht untersucht worden; ich führte sie aus, da ich die Estersäuren brauchte und den erhaltenen Neutralester hiefür verwerten wollte.

0·55 *g* Neutralester wurden in Methylalkohol gelöst und etwas mehr als die zur Halbverseifung nöthige Menge (1·68 cm^3) Normalkalilauge hinzugefügt. Die Mischung wurde $2^1/_2$ Stunden stehen gelassen, dann eine halbe Stunde am Wasserbade erhitzt. Hiebei verschwand die alkalische Reaction. Bei Zusatz von Wasser krystallisierte allmählich etwas Neutralester aus. Das Filtrat wurde dreimal ausgeäthert; der Ätherrückstand schmolz

[1] Monatshefte für Chemie, *14*, 531 (1893).

[2] Monatshefte für Chemie, *17*, 493 (1896).

bei 164 bis 180° und bestand aus den beiden Estersäuren. Die ausgeätherte Lösung wurde stark concentriert und dann angesäuert; hiebei fiel etwas Papaverinsäure aus. Dass die Estersäuren aus der nicht angesäuerten Lösung in den Äther giengen, ist wohl einem Säuregehalt des letzteren zuzuschreiben; denn eine erhebliche hydrolytische Spaltung der Kalisalze der Estersäuren kann kaum angenommen werden.

Die Fraction 164 bis 180° gab beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol γ-Estersäure vom Schmelzpunkt 194 bis 196°. Das in der Mutterlauge gebliebene Gemisch zeigte den Schmelzpunkt 130 bis 160°; es wurde durch Verreiben mit einer sehr verdünnten Lösung von Natriumcarbonat größtentheils in Lösung gebracht. Nachdem der ungelöst gebliebene unreine Neutralester abfiltriert war, wurde angesäuert. Die ölige Fällung krystallisierte allmählich und schmolz dann größtentheils bei 146 bis 156°, vollständig erst bei 172°. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurde daraus zuerst noch eine geringe Menge γ-Estersäure, dann durch Fällung des Filtrats mit Wasser β-Estersäure gewonnen, welche nach neuerlicher Reinigung aus methylalkoholischer Lösung mit Wasser den Schmelzpunkt 153 bis 155° zeigte.

Ausbeute: 0·17 *g* γ-Estersäure, 0·10 *g* β-Estersäure, 0·05 *g* Neutralester, 0·04 *g* freie Säure, 0·04 *g* Mischfractionen.

Bei der Halbverseifung des Neutralesters entstehen also beide Estersäuren nebeneinander in erheblicher Menge, und zwar wahrscheinlich mehr γ-Estersäure als β-Estersäure. Das letztere kann nicht mit voller Sicherheit behauptet werden, da die erheblichen Verluste bei der Aufarbeitung die leichter lösliche β-Säure stärker treffen dürften als die γ-Säure.

Die Trennung der beiden Estersäuren ist auch bei ziemlich kleinen Mengen möglich, weil die γ-Estersäure in kaltem Methylalkohol recht schwer löslich ist und aus der übersättigten Lösung leicht auskrystallisiert, während dies bei der β-Estersäure nicht der Fall ist. Erst bei Zusatz von Wasser krystallisiert sie leicht.

Einwirkung von Methylalkohol auf Papaverinsäureanhydrid. Die mir von Prof. Goldschmiedt gesendete und von ihm als unrein bezeichnete β-Papaverinmethylestersäure

schmolz größtentheils bei 152 bis 154°, vollständig aber erst über 160°. Durch Umkrystallisieren aus Benzol konnte ich keine Reinigung erzielen. Beim Umkrystallisieren aus Wasser (wobei übrigens erhebliche Verseifung eintrat), erhielt ich u. a. eine in Aceton leicht lösliche Fraction, deren Schmelzpunkt sich ziemlich dem der γ-Estersäure annäherte. Es lag daher der Verdacht vor, dass die β-Estersäure γ-Estersäure enthielt. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhielt ich endlich reine β-Estersäure, deren Menge aber für meine Zwecke nicht mehr ausreichte. Ich habe sie daher nach dem Verfahren von Goldschmiedt und Schranzhofer aus zurückgewonnener Papaverinsäure nochmals dargestellt und dabei gefunden, dass auch etwas γ-Estersäure entsteht.

Das nach Goldschmiedt und Strache[1] dargestellte rohe Papaverinsäureanhydrid zeigte den Schmelzpunkt 167 bis 168° (statt 169 bis 170°) und wurde daher ohne weitere Reinigung verwendet.

1 *g* Anhydrid wurde mit Methylalkohol $5^1/_2$ Stunden am Wasserbad erhitzt, die Lösung concentriert und, da nichts krystallisierte, mit Wasser versetzt, wodurch ein Öl gefällt wurde. Von diesem wurde (nicht ganz klar) abgegossen. Das Öl gab beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol zuerst etwas γ-Estersäure (Schmelzpunkt nach neuerlichem Umkrystallisieren aus Methylalkohol 195 bis $197^1/_2$°), dann durch Wasserzusatz zuerst eine milchige Trübung, die allmählich in eine reichliche Krystallisation von β-Estersäure übergeht; durch Einengen konnte noch eine kleine Menge gewonnen werden. Die β-Estersäure wurde durch Lösen in Methylalkohol, Zusatz von etwas Wasser, so dass die Lösung noch klar blieb, und Einsaat einer Spur β-Estersäure, wobei allmählich reichliche Krystallisation eintrat, gereinigt und zeigte dann den Schmelzpunkt $156^1/_2$°. Der von Goldschmiedt und Schranzhofer angegebene Schmelzpunkt 153° ist wohl etwas zu niedrig. Ich habe auch an dem von mir gereinigten Goldschmiedt'schen Präparat den Schmelzpunkt 156 bis 157° beobachtet.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *10*, 159 (1889).

Die vom Öl abgegossene Flüssigkeit wurde zur Klärung mit etwas Methylalkohol versetzt und eingedampft. Hiebei krystallisierten Gemische der beiden Estersäuren aus, die ebenfalls überwiegend β-Säure enthielten und durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol und gebrochene Fällung mit Wasser großentheils getrennt wurden.

Ausbeute: 0·74 *g* β-Estersäure, 0·12 *g* γ-Estersäure, 0·06 *g* Mischfractionen.

Theoretisches über die Veresterung der Papaverinsäure. Durch die Arbeiten von Goldschmiedt und seinen Mitarbeitern, sowie durch die hier mitgetheilten Beobachtungen sind folgende Bildungsweisen der Papaverinmethylestersäuren ermittelt:

1. Bei der Einwirkung von Methylalkohol und Schwefelsäure entsteht γ-Estersäure (neben Neutralester).

2. Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf das Säureanhydrid entsteht β-Estersäure und wenig γ-Estersäure.

3. Bei der Halbverseifung des Neutralesters entstehen β- und γ-Estersäure, und zwar beide in erheblicher Menge.

4. Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure entsteht γ-Estersäure (neben Neutralester und einem am Stickstoff methylierten Körper).

Es soll nun das Verhältnis dieser Beobachtungen zur V. Meyer'schen Regel über die Veresterung di-*o*-substituierter Säuren und zu den von mir aufgestellten Regeln über die Veresterung von Dicarbonsäuren besprochen werden.

Nach den Untersuchungen von Goldschmiedt kommt der Papaverinsäure die Formel zu:[1]

N

—CO—$C_6H_3(OCH_3)_2$

COOH (β)

COOH (γ)

Nach der Formel unterscheiden sich die beiden Carboxyle hinsichtlich der »sterischen Hinderungen« sehr bedeutend. Das

[1] Monatshefte für Chemie, 9, 357 (1888).

Carboxyl in der β-Stellung steht zwischen Carboxyl und Dimethoxybenzoyl, während das Carboxyl in der γ-Stellung zwischen Carboxyl und Wasserstoff steht. Demgemäß ist zu erwarten, dass bei jenen Reactionen, welche von den sterischen Hinderungen stark beeinflusst werden (z. B. bei der Esterbildung aus Säure und Alkohol bei Gegenwart von Mineralsäuren), das γ-Carboxyl sich als reactionsfähig erweisen werde, das β-Carboxyl dagegen nicht. Dementsprechend haben Goldschmiedt und Kirpal[1] der mit Alkohol und Schwefelsäure entstehenden Estersäure die Formel der γ-Estersäure ($COOCH_3$ in γ-Stellung) zugeschrieben, wonach für die bei 156° schmelzende Estersäure die Formel der β-Estersäure übrig blieb. Ich zeigte in einer vor kurzem erschienenen Abhandlung, dass die Leitfähigkeit der Estersäuren mit dieser Annahme im Einklang steht.

Da die Constitution der Estersäuren auf Grund der V. Meyer'schen Regel ermittelt wurde, kann das Verhalten der Papaverinsäure nicht als eine Bestätigung dieser Regel betrachtet werden. Dagegen steht es mit der V. Meyer'schen Regel nicht ganz im Einklang, dass sich bei der Veresterung mit Methylalkohol und wenig Schwefelsäure recht erhebliche Mengen von Neutralester bilden, da das β-Carboxyl in diesem Falle sehr wenig reactionsfähig sein sollte. Die Annahme einer intermediären Anhydridbildung könnte die Bildung des Neutralesters in ähnlicher Weise erklären, wie bei der Einwirkung von Methylalkohol und viel Schwefelsäure auf Hemipinsäure.[2] Allein diese Annahme stößt im vorliegenden Falle auf Bedenken. Die Papaverinsäure scheint erheblich schwerer in Anhydrid überzugehen als die Hemipinsäure. Nun gibt aber die Hemipinsäure bei der Einwirkung von Methylalkohol und wenig Schwefelsäure nur wenig Neutralester;[3] demgemäß scheint bei der Hemipinsäure unter diesen Umständen Anhydridbildung nur in geringem Maße einzutreten. Noch weniger ist das dann bei der Papaverinsäure anzunehmen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *17*, 496 (1896).

[2] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *18*, 648 (1897).

[3] Ebendort, S. 641.

Die Bildung der γ-Estersäure aus Papaverinsäure und Jodmethyl ist ebenfalls als Einwirkung von Methylalkohol auf Papaverinsäure bei Gegenwart von Mineralsäuren aufzufassen. Denn die Reaction wurde bei Gegenwart von viel Methylalkohol durch 18stündiges Erhitzen auf 100° bewirkt.[1] Unter diesen Umständen bildet sich aber durch die Reaction zwischen Methylalkohol und Jodmethyl Jodwasserstoff. Es ist daher begreiflich, dass (abgesehen von der Bildung des am Stickstoff methylierten Productes) dieselben Körper erhalten wurden wie mit Methylalkohol und Schwefelsäure.

Eine zweite Reaction, deren Verlauf in der Regel mit den »sterischen Hinderungen« zusammenhängt, ist die Verseifung der Ester.[2] Da bei dieser Reaction ebenfalls das γ-Carboxyl das bei weitem reactionsfähigere (in diesem Falle leichter verseifbare) sein soll, ist bei der Halbverseifung des Neutralesters der Papaverinsäure die ganz überwiegende Bildung von β-Estersäure zu erwarten. Thatsächlich entstehen aber beide Estersäuren in erheblicher Menge, und zwar sehr wahrscheinlich sogar mehr γ-Estersäure als β-Estersäure. Es liegt also wieder ein Fall vor, wo der Verlauf der Halbverseifung nicht überwiegend durch die »sterischen Hinderungen« bestimmt wird.

Dass die Auffindung solcher Fälle zu erwarten ist, habe ich bereits vor einiger Zeit angedeutet.[3] Seither habe ich mit Bittner[4] einen derartigen Fall bei der Oxyterephtalsäure nachgewiesen. Die Papaverinsäure, deren Neutralester bei der Halbverseifung beide Estersäuren in erheblicher Menge liefert, bildet ein Zwischenglied zwischen jenen Dicarbonsäuren, deren Neutralester sich bei der Halbverseifung normal verhalten, und der Oxyterephtalsäure, deren Neutralester bei der Halbverseifung ganz überwiegend an jenem Carboxyl angegriffen wird, welches den sterischen Hinderungen stärker unterliegt.

Bei der Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride wird das stärkere (elektrolytisch dissociierbarere) Carboxyl

[1] Schranzhofer, Monatshefte für Chemie, *14*, 521 (1893).

[2] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 147 (1895); V. Meyer, Ber. der Deutschen chem. Ges., *28*, 1262 (1895).

[3] Monatshefte für Chemie, *18*, 634 (1897).

[4] Monatshefte für Chemie, *21*, 653 (1900).

leichter verestert.[1] Als Anhaltspunkt für die Stärke der Carboxyle kann die Leitfähigkeit der isomeren Estersäuren dienen. Die Leitfähigkeit der Papaverinestersäuren besprach ich in einer vor kurzem erschienenen Abhandlung. Es hat sich gezeigt, dass die Dissociierbarkeit der beiden Estersäuren wenig verschieden ist und dass sehr wahrscheinlich die γ-Estersäure die stärkere ist. Demgemäß muss in der γ-Estersäure das stärkere Carboxyl das nicht esterificierte sein. In der β-Estersäure ist dann das stärkere Carboxyl verestert; bei einer Reaction, welche zur Veresterung des stärkeren Carboxyls führt, muss also β-Estersäure entstehen.

Der Versuch ergibt bei dem Papaverinsäureanhydrid das erwartete Resultat; die β-Estersäure ist das Hauptproduct der Reaction. Da aber die Stärke der beiden Carboxyle wenig verschieden ist, ist auch die Bildung der isomeren Estersäure zu erwarten.[2] In der That werden die beiden Estersäuren im Verhältnis 6 : 1 gebildet, während bei der Hemipinsäure die α-Estersäure fast quantitativ entsteht.[3] Es ist demnach das Verhalten des Papaverinsäureanhydrids nicht mehr als eine Ausnahme von der obigen Regel zu betrachten, wie ich es früher[4] auf Grund der Messungen von Kirpal[5] gethan hatte.

Zusammenfassung.

1. Das Verhalten der Opiansäureester gegen *m*-Phenylendiaminchlorhydrat steht mit der Annahme im Einklang, dass die sogenannten wahren Opiansäureester die Aldehydgruppe enthalten, die ψ-Ester dagegen nicht.

2. Wasserstoffsuperoxyd, Chromtrioxyd und Chloranil in absolut ätherischer Lösung lassen Opiansäure-ψ-Methylester größtentheils unverändert. Nur tritt in geringem Maße Verseifung und Oxydation der gebildeten Opiansäure ein. Die Bildung minimaler Mengen von Hemipin-β-Methylestersäure ist nicht ausgeschlossen, aber nicht bewiesen.

---

[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *18*, 631 (1897).

[2] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 141 (1895).

[3] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 86 (1895).

[4] Monatshefte für Chemie, *18*, 431, 631 (1897).

[5] Monatshefte für Chemie, *18*, 465 (1897).

3. Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat in Acetonlösung auf Opiansäure-ψ-Methylester bildete sich Opiansäure, ein Körper, der wahrscheinlich Opiansäureanhydrid ist, und in geringer Menge ein Körper vom Schmelzpunkt 193 bis 194°. Opiansäure-ψ-Methylester wird durch Aceton, welches mit 5% Normalschwefelsäure versetzt ist, glatt verseift.

4. Concentriertes wässeriges oder alkoholisches Ammoniak führt Hemipin-β-Äthylestersäure nicht in eine Hemipinaminsäure über, sondern in Hemipinimid, wenn die Versuchsbedingungen überhaupt derart sind, dass stickstoffhaltige Abkömmlinge der Hemipinsäure gebildet werden. Außerdem tritt langsame Verseifung ein.

5. Saures oxyterephtalsaures Kali gibt mit Dimethylsulfat Neutralester, mit Jodmethyl und Methylalkohol bei 100° β-Estersäure. Außerdem werden Angaben über die Darstellung der α-Estersäure gemacht.

6. Papaverinsäure gibt mit Methylalkohol und Schwefelsäure neben γ-Estersäure auch Neutralester. Die Halbverseifung des neutralen Methylesters gibt beide Estersäuren nebeneinander. Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Papaverinsäureanhydrid entsteht neben β-Estersäure auch etwas γ-Estersäure. Die Ergebnisse werden vom theoretischen Standpunkte aus besprochen.

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

VII. Abhandlung:

Über die Veresterung der 4-Oxyphtalsäure

von

Rud. Wegscheider und **Richard Piesen.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1902.)

In Fortsetzung der Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer Dicarbonsäuren haben wir die 4-Oxyphtalsäure bearbeitet. Von den Estern dieser Säure war bisher nur der von Rée[1] dargestellte neutrale Methylester bekannt.

Theoretischer Theil.[2]

Von den beiden nach der Formel der 4-Oxyphtalsäure möglichen Monomethylestersäuren wurde nur eine erhalten. Allerdings sind bei der Aufarbeitung der Versuche erhebliche Verluste vorgekommen; ich kann daher die Entstehung merklicher Mengen der isomeren Estersäure nicht als ausgeschlossen betrachten.

Aus der elektrischen Leitfähigkeit der erhaltenen Estersäure folgt, dass ihr die Formel $COOH : COOCH_3 : OH = 1:2:4$ zukommt.[3] Der Schluss beruht auf folgenden Erwägungen: Die

---

[1] Liebig's Ann., *233*, 233 (1886).

[2] Von Rud. Wegscheider.

[3] Vergl. meine Mittheilung: Über die Constitution einiger Estersäuren. Monatshefte für Chemie, *23* (1902).

Summe der Affinitätsconstanten der zu einer unsymmetrischen Dicarbonsäure gehörigen beiden Monomethylestersäuren ist in der Regel ungefähr gleich der Affinitätsconstante der freien Säure.[1] Die Affinitätsconstante der 4-Oxyphtalsäure (0·12) ist ungefähr sechsmal so groß als die der bekannten Estersäure. Daraus folgt, dass die unbekannte Estersäure eine erheblich größere Affinitätsconstante haben wird als die bekannte. In der bekannten Estersäure ist also das stärkere Carboxyl verestert. Sie ist daher im Sinne der von mir vorgeschlagenen Nomenclatur[2] als 4-Oxyphtal-α-methylestersäure zu bezeichnen.

Beide möglichen Estersäuren sind Oxybenzoesäuren, in die $COOCH_3$ in Orthostellung zum Carboxyl eingetreten ist. Der Unterschied der Affinitätsconstanten der beiden Estersäuren beruht also auf der Stellung des Hydroxyls zum freien Carboxyl. Nun hat die *m*-Oxybenzoesäure eine dreimal so große Affinitätsconstante als die *p*-Oxybenzoesäure. Daher ist zu erwarten, dass von den beiden möglichen Estersäuren der 4-Oxyphtalsäure diejenige die schwächere Säure sein wird, welche das Hydroxyl in *p*-Stellung zum freien Carboxyl enthält, entsprechend der obigen Formel.

Diese Estersäure wurde erhalten: 1. aus der freien Oxyphtalsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure, sowie mit Methylalkohol allein; 2. aus dem Neutralester durch Verseifung mit Kali; 3. aus dem Anhydrid mit Methylalkohol oder Natriummethylat; 4. aus dem sauren Kalisalz mit Jodmethyl.

Die 4-Oxyphtalsäure verhält sich also wie die 4-Nitrophtalsäure,[3] bei welcher auch nur eine Estersäure erhalten wurde; die Ähnlichkeit erstreckt sich auch auf die Leichtigkeit, mit der Neutralester gebildet wird. Während aber bei der 4-Nitrophtalsäure die Constitution der Estersäure unbekannt ist, lässt sich bei der 4-Oxyphtalsäure sagen, dass in der bekannten Estersäure das stärkere Carboxyl verestert

---

1 Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 158 (1895).

2 Monatshefte für Chemie, *16*, 141 (1895).

3 Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, *21*, 810 (1900).

ist. Somit verhält sich die 4-Oxyphtalsäure hinsichtlich der Esterbildung aus dem sauren Kalisalz, sowie aus dem Anhydrid mit Alkoholen übereinstimmend mit den von mir aufgestellten Regeln.[1] Bei der Einwirkung von Natriummethylat auf das Anhydrid gelang es nicht, die isomere Estersäure zu erhalten. Das ist nicht befremdlich, da diese Reaction auch bei jenen Säuren, wo die zweite Estersäure im allgemeinen leicht erhältlich ist (Hemipinsäure,[2] Kampfersäure[3]), selbst bei sorgfältigem Ausschlusse von Wasser, Gemische der beiden Estersäuren gibt.

Die Verseifung des Neutralesters und die Veresterung der Säure mit Alkoholen gibt in der Regel isomere Estersäuren. Das ist bei der 4-Oxyphtalsäure nicht der Fall; die Säure schließt sich in dieser Beziehung anderen bekannten Ausnahmen (Oxyterephtalsäure,[4] 4-Nitrophtalsäure[5]) an.

Die Esterbildung aus der freien Säure durch Alkohole mit oder ohne Gegenwart von Mineralsäuren wird nicht überwiegend von der Stärke der Carboxyle bestimmt,[6] sondern hängt in anderer Weise von der Constitution der Molekel ab. Ein Theil der Constitutionseinflüsse, welche bei dieser Reaction auftreten, lässt sich vielleicht als Einfluss der Raumerfüllung benachbarter Substituenten auffassen und wird daher als »sterische Hinderung« bezeichnet. Das gilt von dem Einflusse der Orthosubstituenten in aromatischen Säuren, sowie von dem Unterschiede der Veresterungsgeschwindigkeit bei primären, secundären und tertiären Fettsäuren. Dagegen ist es nicht leicht möglich, den Unterschied zwischen der *m*- und *p*-Substitution bei dieser Reaction ebenfalls als sterische Hinderung zu betrachten. Nichtsdestoweniger will ich die Constitutionseinflüsse bei der Veresterung der Säuren durch Alkohole

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 142, 144 (1895); *18*, 418, 630 (1897).

[2] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *18*, 427 (1897).

[3] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *20*, 692 (1899).

[4] Wegscheider und Bittner, Monatshefte für Chemie, *21*, 653 (1900).

[5] Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, *21*, 810 (1900).

[6] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 135, 143 (1895); *18*, 632 (1897); Österr. Chemikerzeitung, 1901, S. 5.



allgemein als »sterische Hinderungen« bezeichnen, um einen einheitlichen Namen für diese Gruppe von Erscheinungen zu haben.

Diese Constitutionseinflüsse haben sich bisher nicht mit Sicherheit mit anderen Constanten der Säuren oder der substituierenden Gruppen in Zusammenhang bringen lassen; in welchem Sinne sie sich geltend machen, lässt sich daher nur aus Analogien erschließen. Bei der 4-Oxyphtalsäure kommt der Vergleich mit der *m*- und *p*-Oxybenzoesäure in Betracht. Die Geschwindigkeit der Veresterung dieser Säuren mit Alkoholen ist noch nicht genau gemessen worden. Wohl aber kann man auf Grund der Messungen von H. Goldschmidt[1] mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die *m*-Oxybenzoesäure eine größere Reactionsgeschwindigkeit zeigt als die *p*-Oxybenzoesäure. Denn in allen von Goldschmidt untersuchten Fällen (Toluylsäuren, Brom- und Nitrobenzoesäuren) ist die Reactionsgeschwindigkeit bei *m*-Stellung größer als bei *p*-Stellung. Mit dieser Vermuthung stehen Messungen von Kellas[2] an den Oxybenzoesäuren selbst in Einklang, bei denen allerdings keine Geschwindigkeitsconstanten abgeleitet wurden; sie sind aber völlig ausreichend, um zu zeigen, dass sich die Oxybenzoesäuren wie andere substituierte Benzoesäuren verhalten.

Es ist daher zu erwarten, dass bei der Einwirkung von Alkoholen auf 4-Oxyphtalsäure jenes Carboxyl rascher verestert wird, welches zur Hydroxylgruppe in *m*-Stellung steht. Wirklich verhält sich die Säure dieser Erwartung gemäß; denn die aus Säure und Alkohol entstehende Estersäure ist identisch mit der aus dem Anhydrid entstehenden und hat die Constitution $COOH:COOCH_3:OH = 1:2:4$. Daher ist die 4-Oxyphtalsäure in Bezug auf diese Reactionen durchaus analog der Kampfersäure. In beiden Säuren ist das stärkere Carboxyl zugleich dasjenige, welches den sterischen Hinderungen weniger unterliegt. Ein Unterschied zwischen der 4-Oxyphtalsäure und der Kampfersäure tritt nur insoferne auf, als die Verseifung der Neutralester verschieden verläuft.

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *28*, 3224 (1895).

[2] Zeitschr. für physik. Chemie, *24*, 240, 241 (1897).



Somit entspricht das Verhalten der 4-Oxyphtalsäure bei der Veresterung in allen Punkten mit Ausnahme der Verseifung des Neutralesters den von mir aufgestellten Regeln.

Experimenteller Theil.[1]

Die Darstellung der 4-Oxyphtalsäure geschah nach Baeyer[2] aus 4-Nitrophtalsäureäthylester, der nach O. Miller[3] gewonnen worden war. Beim Ausäthern der 4-Oxyphtalsäure ist starkes Ansäuern vortheilhaft.

I. Esterification mit Methylalkohol und Salzsäure.

Erster Versuch.

5 *g* Säure wurden in 30 *cm*³ Methylalkohol gelöst und bei Zimmertemperatur trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 24 Stunden wurde die Lösung stark mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Äther wurde mit verdünntem Na_2CO_3 so lange geschüttelt, bis ein Auszug deutlich alkalisch reagierte. Der Auszug enthielt das Natronsalz der Estersäure, das mit HCl zersetzt wurde. Dann ätherte ich die Flüssigkeit aus. Der Ätherrückstand wurde mit Benzol durch einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Dabei blieb eine in Benzol sehr schwer lösliche Estersäure ungelöst, die den Schmelzpunkt 166° zeigte. Die ätherische Lösung, die mit Alkali behandelt worden war und demnach keine sauren Substanzen mehr enthielt, gab etwa 3 *g* Neutralester. Unveränderte freie Säure konnte bei diesem Versuche nicht gefunden werden.

Ausbeute: 0·2 *g* reiner Estersäure, 3 *g* Neutralester, 0 *g* Säure.

Zweiter Versuch.

5 *g* Säure wurden in 50 *cm*³ Methylalkohol gelöst und mit 5 *cm*³ eines mit Salzsäuregas gesättigten Methylalkohols versetzt. Nach 24 Stunden wurde die Lösung mit Wasser stark verdünnt und dann ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde

[1] Von Richard Piesen.

[2] Ber. der Deutschen chem. Ges., *10*, 1079 (1877).

[3] Liebig's Ann., *208*, 224 (1881).

mit Benzol ausgekocht; der in Benzol unlösliche Theil zeigte den Schmelzpunkt 155 bis 164°.

Durch Umkrystallisieren dieser Fraction aus Wasser erhielt ich die Estersäure rein. Dieselbe hatte den Schmelzpunkt 166° und krystallisiert aus Wasser in breiten Nadeln. Mit Eisenchlorid gibt sie in wässeriger Lösung eine gelbe Färbung.

Ausbeute an Estersäure etwas über 2 *g*. Die benzolische Lösung enthielt $1^1/_2$ *g* Neutralester. Auch hier wurde das Vorhandensein von freier Säure nicht beobachtet.

Methoxylbestimmung der Estersäure: 0·2876 *g* der bei 100° getrockneten Substanz ergaben 0·3401 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_8O_5$	Gefunden
OCH_3	15·82	15·535

II. Esterification mit Alkohol und Schwefelsäure.

5 *g* Säure wurden in eine kalte Mischung von 50 *cm*³ Methylalkohol und 50 *cm*³ concentrierter H_2SO_4 partienweise eingetragen, hierauf 40 Stunden stehen gelassen und die Lösung auf Eis gegossen. Die verdünnte Lösung wurde ausgeäthert; der Ätherrückstand zeigte den Schmelzpunkt 95 bis 120°. Nachdem mit Benzol ausgekocht worden war, stieg der Schmelzpunkt auf 155 bis 164°. Ich krystallisierte dieses Product aus Wasser um und erhielt nebeneinander zwei Krystallformen, Blättchen und Nadeln, von denen erstere bei 175°, letztere bei 166° schmolzen. Nach dem Resultate der Titration war dies ein Gemisch von Estersäure und freier Säure. Die Benzollösung hinterließ beim Abdunsten ein Öl, das nach einiger Zeit im Vacuum fest wurde. Schmelzpunkt 40 bis 90°.

Dieses feste Product wurde nun in Benzol gelöst und von den Schmieren durch Abfiltrieren befreit. Der Schmelzpunkt stieg durch das Umkrystallisieren aus Benzol auf 85 bis 95°; durch neuerliches Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin erhielt ich den Neutralester rein. Er zeigte dann den Schmelzpunkt 104°.

Ausbeute an Neutralester 3 *g*, Gemisch von Säure und Estersäure 0·3 *g*.

Ein zweiter Versuch, bei dem dieselben Mengenverhältnisse wie früher gewählt wurden, aber das Gemisch nur 20 Stunden stehen gelassen wurde, ergab ebenfalls noch überwiegend Neutralester. Die Veresterung mit Methylalkohol und Schwefelsäure ist also wohl die bequemste Methode zur Darstellung des Neutralesters.

Die wässerige Lösung des Neutralesters zeigte nach Zusatz von Eisenchlorid eine schwache rothviolette Färbung. Ob die Reaction dem Neutralester selbst zukommt, lasse ich dahingestellt.

III. Halbverseifung des Neutralesters mit Kali.

Erster Versuch.

2·61 *g* Neutralester wurden in 50 cm^3 Methylalkohol gelöst, die zur Halbverseifung erforderliche Menge Kali (und zwar auf ein Molecül Neutralester ein Molecül Ätzkali) zugesetzt und durch 24 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Aus der alkalischen Flüssigkeit erhielt ich durch Ausäthern 0·5 *g* Neutralester. Dann wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Rückstand zeigte den Schmelzpunkt 101 bis 106°, nach öfterem Umkrystallisieren aus Benzol 104 bis 105°. Da die nachstehende Methoxylbestimmung auf reinen Neutralester stimmte, so ist die von Rée angegebene Schmelzpunktszahl (102°) etwas zu niedrig.

Methoxylbestimmung im Neutralester: 0·2070 *g* vacuumtrockene Substanz ergaben 0·4557 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
OCH_3........	29·5	29·05

Estersäure und freie Säure konnte ich nicht beobachten. Die Erklärung dafür, dass keine Verseifung eingetreten ist, ist darin zu suchen, dass das phenolische Hydroxyl die zugesetzte Menge Kali größtentheils zur Salzbildung verbrauchte. Dies wird durch den folgenden Titrationsversuch festgestellt.

IV. Über die sauren Eigenschaften des phenolischen Hydroxyls der Oxyphtalsäure und ihrer Ester.

Ostwald[1] hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Bildung mehrwertiger Ionen durch die gegenseitige Abstoßung gleichnamiger elektrischer Ladungen erschwert wird. Da die sauren Eigenschaften auf der Fähigkeit beruhen, Wasserstoffionen zu bilden, ist demgemäß zu erwarten, dass das phenolische Hydroxyl der 4-Oxyphtalsäure einen verhältnismäßig stark sauren Charakter zeigen wird, wenn die beiden Carboxyle verestert sind. In diesem Falle ist nur die Bildung einwertiger Ionen auf Grund der Anwesenheit der Hydroxylgruppe möglich. Ist dagegen ein Carboxyl frei, so findet die Ionisierung hauptsächlich am Carboxyl statt, und die dort eintretende negative Ladung erschwert die Ionisierung des phenolischen Hydroxyls. Die sauren Eigenschaften des letzteren werden daher in der Estersäure viel weniger hervortreten als im Neutralester. Noch schwächer werden naturgemäß die sauren Eigenschaften des phenolischen Hydroxyls in der freien Säure ein, da in diesem Falle zwei negative Ladungen an den Carboxylen auftreten können. Dieser Erwartung entsprechend verhalten sich die beiden Körper bei der Titration. Der Neutralester verbraucht eine sehr erhebliche Menge KOH, die Estersäure etwas mehr, als sich für eine Carboxylgruppe berechnet. Dagegen stimmt der Kaliverbrauch der freien Säure mit dem für zwei Carboxylgruppen berechneten genügend überein.

Titration mit Phenolphtaleïn als Indicator.

1. 0·4561 *g* Neutralester brauchen 14·1 cm^3 einer $^1/_{10}$ normalen KOH oder 0·65 Molecüle KOH.
2. 0·146 *g* reiner Estersäure brauchen 8·7 cm^3 einer $^1/_{10}$-normalen KOH oder 1·16 Molecüle KOH.
3. 0·2604 *g* Säure brauchen 27·7 cm^3 $^1/_{10}$ normalen KOH oder 1·94 Molecüle KOH.

[1] Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Auflage, II[1], S. 803.

V. Halbverseifung.

Zweiter Versuch.

5 *g* Neutralester wurden in heißer methylalkoholischer Lösung mit der zur Halbverseifung nöthigen Menge Kali versetzt; und zwar auf ein Molecül Neutralester ein Molecül Ätzkali und ferner jene durch Titration gefundene Menge Kali, die das phenolische Hydroxyl verbraucht. Die Aufarbeitung wurde analog dem früheren Versuche vorgenommen.

Ausbeute: Neutralester 0·5 *g*, reine Estersäure 1 *g*, unreine Estersäure 0·2 *g*.

Ein Gemisch von gleichen Theilen dieser Estersäure mit der bei einem früheren Versuche erhaltenen (mit HCl) schmolz ebenfalls bei 166°, woraus hervorgeht, dass diese mit der anderen identisch ist.

VI. Darstellung des Anhydrids.

5 *g* Säure wurden in einer tubulierten Retorte sublimiert, und zwar nach den von Baeyer[1] angegebenen Bedingungen. Bei der Sublimation war starker Phenolgeruch wahrnehmbar, und der größte Theil verkohlte in der Retorte. Ich erhielt etwa 0·5 *g* Sublimat.

Nachdem diese Darstellung nicht ohneweiters gute Resultate gab, modificierte ich dieselbe.

Oxyphtalsäure kann in Mengen von 3 bis 5 *g* in einer Eprouvette im H-Strome oder auch unter Durchleiten von Kohlensäure auf 200° erhitzt werden. Das Wasser, das sich am oberen Theile der Eprouvette sammelt, wird mit dem Brenner vertrieben und dann noch $^1/_4$ Stunde erhitzt. Aus Äther kann man das Anhydrid leicht reinigen. Der Schmelzpunkt beträgt 165 bis 166°. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

VII. Veresterung des Anhydrids.

0·5 *g* Anhydrid wurden in 50 cm^3 Methylalkohol gelöst und durch 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Hierauf wurde der Alkohol abgedunstet; es wurden etwa 0·2 *g* reiner

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *10*, 1082.

Estersäure erhalten. Neutralester und freie Säure konnte ich nicht beobachten.

VIII. Esterification des sauren Kalisalzes mit Jodmethyl.

Die Darstellung des sauren Kalisalzes wurde nach der üblichen Methode vorgenommen.

5 *g* Säure wurden in der zur Bildung des neutralen Salzes berechneten Menge KOH gelöst und dann die anderen 5 *g* hinzugegeben. Dann wurde etwas concentriert, und beim Erkalten schied sich das Salz aus. Von diesem habe ich, nachdem es lufttrocken war, eine Krystallwasserbestimmung gemacht.

Bei 100° war der Verlust minimal. Bei 140° verloren 0·5525 *g* Substanz 0·0459 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_5KO_5+H_2O$	Gefunden
H_2O	7·56	8·31

Das entspricht also einem Molecüle Krystallwasser.

0·5066 *g* getrocknete Substanz ergaben 0·198 *g* K_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_5KO_5$	Gefunden
K	17·7	17·5

10 *g* des Kalisalzes wurden mit 25 *cm*³ Methylalkohol versetzt, mit 20 *cm*³ Jodmethyl am Rückflusskühler durch 20 Stunden erhitzt und 6 Tage stehen gelassen. Hierauf wurde vom unzersetzten Kalisalze abfiltriert, dasselbe mit Methylalkohol ausgekocht und das Filtrat mit dem ersten Filtrate vereinigt. Hierauf wurde abgedampft, in Wasser gelöst, mit HCl angesäuert, ausgeäthert und der Abdampfrückstand aus H_2O umkrystallisiert. Auf diese Weise erhielt ich reine Estersäure vom Schmelzpunkte $165^1/_2$ bis 166°.

Das unveränderte Kalisalz wurde in Wasser gelöst, angesäuert und ausgeäthert. Ich erhielt daraus reine Oxyphtalsäure.

IX. Esterification mit Methylalkohol im Rohre.

4 *g* Säure wurden mit 30 *cm*³ Methylalkohol 8 Stunden im Einschmelzrohre auf 100° erhitzt. Dann wurde der Alkohol zum Theile abgedunstet. Ich erhielt eine Krystallisation, die den Schmelzpunkt 166 bis 170° zeigte. Die Mutterlaugen mit Eisenchlorid versetzt, gaben einen braungelben amorphen Niederschlag. Das krystallinische Product wurde aus H_2O umkrystallisiert. Sowohl der in H_2O schwer lösliche Theil, als auch die aus den wässerigen Laugen erhaltene Krystallisation hatte den Schmelzpunkt 165 bis 167°. Die alkoholischen Laugen wurden abgedampft, aus H_2O umkrystallisiert und gaben tiefer schmelzende Fractionen. Die Fractionen vom gleichen Schmelzpunkte wurden vereinigt, die tiefer schmelzenden mit Benzol ausgekocht, dann aus H_2O umkrystallisiert und schließlich eine Reinigung mit Äther und Ligroin vorgenommen. Durch Mischungsschmelzpunkte wurde die Identität der Estersäurefractionen mit der reinen Estersäure festgestellt.

Unreine Estersäure 1 *g*, reine 0·2 *g*; freie Säure und Neutralester konnte ich nicht beobachten. Den Körper, der mit Eisenchlorid einen Niederschlag gab, konnte ich nicht isolieren.

X. Veresterung des Anhydrids mit Natriummethylat.

5·5 *g* Anhydrid, das ich durch Erhitzen von Oxyphtalsäure in einer Eprouvette im Kohlensäurestrome darstellte, wurden zu der berechneten Menge Natriummethylat zugegeben, mit 50 *cm*³ wasserfreiem Äther versetzt und bei vollständigem Wasserabschlusse durch 80 Stunden im Wasserstoffstrome am Rückflusskühler erhitzt. Der Ätherrückstand wurde aus H_2O umkrystallisiert. Ich erhielt auf diese Weise aus dem Anhydrid, das nicht in Reaction getreten war, Säure. Der Natriummethylatkuchen wurde in Wasser, dem einige Tropfen HCl zugesetzt wurden, gelöst, ausgeäthert und der Rückstand aus H_2O umkrystallisiert. Auf diese Weise erhielt ich 0·2 *g* reine Estersäure vom Schmelzpunkte 166°, ferner 0·3 *g* unreine Estersäure und 3·5 *g* freie Säure.

Zusammenfassung.

Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf 4-Oxyphtalsäure bei Gegenwart oder Abwesenheit starker Mineralsäuren, aus ihrem Neutralester durch Verseifung mit Kali, aus ihrem Anhydrid mit Methylalkohol und aus dem sauren Kalisalz mit Jodmethyl entsteht 4-Oxyphtal-α-methylestersäure ($COOH : COOCH_3 : OH = 1 : 2 : 4$). Ihr Schmelzpunkt liegt bei 166°. Das Verhalten des Neutralesters bei der Halbverseifung bildet eine weitere Ausnahme von der Regel, dass diese Reaction und die Veresterung der Säure mit Alkoholen isomere Estersäuren geben. Im übrigen stimmen die angegebenen Bildungsweisen der Estersäuren mit den von Wegscheider für die Veresterung unsymmetrischer Dicarbonsäuren aufgestellten Regeln überein. Bei der Einwirkung von Natriummethylat auf das Säureanhydrid konnte die isomere Estersäure nicht erhalten werden.

Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf die freie Säure bei Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure entsteht sehr leicht der neutrale Methylester, dessen Schmelzpunkt bei 104° gefunden wurde. Ferner wurde das saure Kalisalz der 4-Oxyphtalsäure dargestellt und die Darstellung ihres Anhydrids modificiert.

Die sauren Eigenschaften des phenolischen Hydroxyls der 4-Oxyphtalsäure treten im Neutralester deutlich hervor; in der Estersäure sind sie nur wenig, in der freien Säure gar nicht merklich.

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

VIII. Abhandlung:

Über die Veresterung der Nitroterephtalsäure II

von

Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1902.)

Meine früheren Versuche über die Veresterung der Nitroterephtalsäure hatten, soweit sie bereits veröffentlicht sind,[1] nicht zur Gewinnung von Estersäuren geführt, da bei der Aufarbeitung die leichte Verseifbarkeit dieser Körper nicht bekannt war. Im folgenden theile ich nunmehr die Beobachtungen über die Bildung der Estersäuren mit. Ein Theil der Versuche wurde von den Herren Otto Breyer und Richard Piesen ausgeführt. Der Antheil dieser Herren ist an den betreffenden Stellen ersichtlich gemacht.

Nitroterephtalmethylestersäuren.

Es wurden beide nach der Theorie möglichen Estersäuren erhalten. Ihre Constitution und wichtigsten Eigenschaften sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	Stellung			Schmelz-	Affinitäts-
Name	COOH	$COOCH_3$	NO_2	punkt	constante
Nitroterephtal-α-methyl-estersäure	1	4	3	174—175 1/2°	0·077
Nitroterephtal-β-methyl-estersäure	1	4	2	133 1/2—135°	1·90

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 621 (1900).

Die angenommene Constitution gründet sich auf die Affinitätsconstanten; die Estersäure mit der größeren Constante muss die Nitrogruppe in Orthostellung zum freien Carboxyl haben.

Die α-Estersäure krystallisiert gewöhnlich in mikroskopischen, derben, großentheils gestreiften Säulen. Zum Umkrystallisieren eignen sich Benzol und Wasser. In Wasser ist sie erheblich schwerer löslich als die β-Estersäure; eine 0·09-procentige Lösung krystallisiert noch bei Zimmertemperatur.

Die aus Wasser umkrystallisierte α-Estersäure enthielt kein Krystallwasser (Unterschied von der β-Estersäure). In diesem Falle bestätigt sich also die von mir gelegentlich geäußerte Vermuthung[1] nicht, dass jene Estersäuren leichter Krystallwasser binden, in denen das durch Alkohol und Chlorwasserstoff leichter veresterbare Carboxyl frei ist. Ob das Zutreffen der erwähnten Vermuthung bei der Hemipinsäure und bei der 3-Nitrophtalsäure[2] rein zufällig ist, oder ob es sich doch um eine in der Mehrzahl der Fälle oder wenigstens bei bestimmten Gruppen giltige Regel handelt, müssen weitere Beobachtungen lehren.

Die Verbrennung[3] ergab:

0·2030 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·0595 *g* H_2O und 0·3585 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7O_6N$
C	48·16	47·98
H	3·28	3·17

Die α-Estersäure entsteht bei der Verseifung des neutralen Nitroterephtalsäuremethylesters mit Kali oder Chlorwasserstoff in methylalkoholischer Lösung, ferner bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure nitroterephtalsaure Kali. Als Darstellungsmethode ist nur die Verseifung des Neutralesters

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 139 (1895).

[2] Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, *21*, 801 (1901).

[3] Ausgeführt von Herrn L. R. v. Kusy.

brauchbar; die Verseifung mit Kali ist bequemer als die mit Chlorwasserstoff. Der hiezu nöthige Neutralester wird am bequemsten durch Einwirkung von Methylalkohol und Schwefelsäure auf Nitroterephtalsäure dargestellt.

Die β-Estersäure wurde in der Regel aus Benzol umkrystallisiert. Sie bildet gewöhnlich Nadeln, bisweilen jedoch auch derbe Krystalle. Mit heißem Wasser lassen sich Lösungen herstellen, die mehr als 2·8% enthalten; die bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung enthält in 100 *cm*³ ungefähr 0·3 bis 0·6 *g* (Schätzungen auf Grund der Beobachtungen bei präparativen Arbeiten).

Aus Benzol krystallisiert die β-Estersäure wasserfrei, dagegen aus Wasser mit einer Molekel Krystallwasser.

0·4618 *g* aus Wasser umkrystallisierte lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0336 *g* oder 7·28%. Die Formel $C_9H_7O_6N.H_2O$ verlangt 7·41%.

Die Zusammensetzung des Körpers wurde durch eine Titration geprüft.

0·2075 *g* wasserfreie Substanz verbrauchten in der Kälte 18·2 *cm*³ einer 0·05137 normalen Barytlösung. Nach Zusatz eines Überschusses der Barytlösung, Kochen und Rücktitrieren des Überschusses betrug der gesammte Verbrauch an Barytlösung 36·5 *cm*³. Das Moleculargewicht berechnet sich aus der Titration in der Kälte zu 221·9, aus der Verseifung zu 221·3. Die Formel $C_9H_7O_6N$ verlangt 225·1.

Die krystallwasserhältige Estersäure schmilzt im Capillarrohre theilweise schon unter 80°.

Die β-Estersäure entsteht bei der Einwirkung von Methylalkohol mit oder ohne Mineralsäuren auf Nitroterephtalsäure, als Nebenproduct in untergeordneter Menge auch bei der Verseifung des Neutralesters mit Kali. Zur Darstellung eignet sich am besten die Veresterung der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure.

Einwirkung von Methylalkohol und wenig Schwefelsäure auf Nitroterephtalsäure.

10·12 *g* Nitroterephtalsäure wurden in 50 *cm*³ Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von 5 *cm*³ concentrierter Schwefelsäure eine halbe Stunde am Wasserbade erhitzt. Dann

wurde 29 Stunden stehen gelassen, in Wasser gegossen und unter Kochsalzzusatz ziemlich erschöpfend ausgeäthert. Durch wiederholtes Umkrystallisieren des Ätherrückstandes aus Benzol konnte die Hauptmenge der entstandenen β-Estersäure rein erhalten werden (Schmelzpunkt $133^1/_2$ bis 135°). Eine kleine Menge freier Säure konnte durch Abfiltrieren des in Benzol schwer löslichen Antheils gewonnen werden. Die Mutterlaugen enthielten Gemische von Neutralester mit wenig Estersäure, die durch Verreiben mit kaltem, sehr verdünntem Ammoniak getrennt wurden; die ammoniakalischen Lösungen gaben noch etwas β-Estersäure, die durch Ansäuern, Ausäthern und Umkrystallisieren des Ätherrückstandes aus Benzol gewonnen wurde (Schmelzpunkt 131 bis 133°).

Ausbeute: 2·80 *g* Neutralester, 7·11 *g* β-Estersäure, 0·04 *g* freie Säure, 0·13 *g* Mischfractionen.

Ein zweiter Versuch wurde behufs Darstellung des Neutralesters gemacht. 12·23 *g* Nitroterephtalsäure wurden mit 100 cm^3 Methylalkohol und 10 cm^3 concentrierter Schwefelsäure $5^1/_4$ Stunden gekocht, rasch auf die Hälfte eingedampft und abgekühlt. Es krystallisierten 9·85 *g* Neutralester vom Schmelzpunkt 73 bis 74° aus. Durch Verdünnen des Filtrats mit Wasser wurde noch etwas unreinerer Neutralester ausgeschieden. Die Mutterlauge gab beim Ausäthern und Schütteln des Äthers mit kalihältigem Wasser noch etwas Neutralester und freie Säure. Gesammtausbeute 11·86 *g* Neutralester, 1·68 *g* freie Säure. Dieses Verfahren ist die bequemste Darstellungsmethode für Neutralester.

Einwirkung von Methylalkohol und viel Schwefelsäure auf Nitroterephtalsäure.

In die Lösung von 10 *g* Nitroterephtalsäure in 50 cm^3 Methylalkohol wurden unter Wasserkühlung 50 cm^3 concentrierte Schwefelsäure eingetragen. Erwärmung wurde dabei nicht völlig vermieden. Nach zwanzigstündigem Stehen wurde das Gemisch in viel Wasser gegossen und die organische Substanz theils durch Abfiltrieren der Krystallisation, theils durch wiederholtes Ausäthern der Mutterlauge gewonnen. Die

Trennung des Gemisches wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol vorgenommen, wobei freie Säure größtentheils ungelöst blieb und β-Estersäure auskrystallisierte; die letzten Mutterlaugen wurden bisweilen mit Petroläther gefällt, wobei der unreine Neutralester sich zuerst als Öl abschied. Die unreinen Neutralesterfractionen wurden durch Verreiben mit kaltem, sehr verdünntem Ammoniak von Estersäuren befreit. Hiedurch wurden zwei Fractionen erhalten, die möglicherweise α-Estersäure enthalten konnten. Die eine schmolz bei 168 bis 181° und wog 0·05 *g*. Die andere schmolz, als sie durch Ansäuern und Ausäthern gewonnen worden war, bei 110 bis 118°, nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 119 bis 129° und wog 0·38 *g*; sie war frei von erheblichen Mengen Neutralester, da sie in sehr verdünntem Ammoniak völlig löslich war. Wenn hiedurch auch der Verdacht auf Gegenwart von α-Estersäure entstand, so konnte sie doch nicht isoliert werden.

Abgesehen von diesen Mischfractionen wurden 1·69 *g* freie Säure, 2·51 *g* β-Estersäure (Schmelzpunkt $132^1/_2$ bis 134°) und 5·66 *g* Neutralester gewonnen.

Einwirkung von Methylalkohol und Chlorwasserstoff auf Nitroterephtalsäure.

(Von **R. Piesen.**)

Die Lösung von 4 *g* Nitroterephtalsäure in 30 *cm*³ Methylalkohol wurde mit 25 *cm*³ eines mit Chlorwasserstoff gesättigten Methylalkohols versetzt, nach neunzehnstündigem Stehen mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Beim Kochen des Ätherrückstandes mit Benzol blieben 0·3 *g* freie Säure ungelöst. Aus der eingeengten Benzollösung wurden durch Ligroin 2·64 *g* β-Estersäure vom Schmelzpunkte 133 bis $133^1/_2$° gefällt.

Einwirkung von Methylalkohol auf Nitroterephtalsäure bei Abwesenheit von Mineralsäuren.

(Von **R. Piesen.**)

5 *g* Nitroterephtalsäure wurden mit 30 *cm*³ Methylalkohol 30 Stunden im Einschmelzrohre auf 100° erhitzt. Die Röhre

enthielt dann eine Krystallisation, die wesentlich aus unveränderter Säure bestand. Nachdem diese abfiltriert war, wurde die Lösung abgedampft. Der Abdampfrückstand wurde aus Benzol umkrystallisiert oder daraus durch Ligroin gefällt. So wurden 0·32 *g* β-Estersäure vom Schmelzpunkte 133½° erhalten. 4·5 *g* Säure wurden unverändert zurückgewonnen.

Einwirkung von Jodmethyl auf das saure nitroterephtalsaure Kali.

(Von **R. Piesen**.)

14 *g* saures Kalisalz wurden mit 8 *g* Jodmethyl und 100 *cm*³ Methylalkohol 40 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Ungelöst blieb unverändertes Kalisalz, aus dem die Nitroterephtalsäure durch Zersetzen mit Salzsäure und Auskochen der Ausscheidung mit Benzol zurückgewonnen werden konnte; das Benzol nahm nur wenig auf.

Die methylalkoholische Lösung wurde zur Trockene verdampft und der Rückstand mit Benzol ausgekocht. Das Benzol nahm α-Estersäure und Neutralester auf, die durch Umkrystallisieren getrennt wurden. So wurden 0·22 *g* α-Estersäure (Schmelzpunkt 174½ bis 175°) und 0·2 *g* Neutralester erhalten. Letzterer schmolz nach der Reinigung durch Fällen der methylalkoholischen Lösung mit Wasser bei 70°.

Verseifung des neutralen Nitroterephtalsäuremethylesters durch Kali.

Es wurde die für die Bildung der Estersäure berechnete Kalimenge angewendet. Bei den ersten Versuchen wurde die ätherische Lösung der Reactionsproducte behufs Trennung von Neutralester und Estersäure mit sehr verdünnter Kalilauge geschüttelt. Die alkalische Lösung enthielt dann nur freie Säure, und zwar viel mehr, als der bei der Verseifung angewendeten Kalimenge entsprach. So wurden aus 4·17 *g* Neutralester 2·31 *g* freie Säure neben 1·28 *g* unveränderten Neutralesters, aus 7·69 *g* Neutralester nicht weniger als 6·51 *g* freie Säure (neben 0·21 *g* Neutralester) gewonnen. Hieraus

geht klar hervor, dass selbst sehr verdünnte, kalte Kalilauge rasch verseift. Als bei der Aufarbeitung diese leichte Verseifbarkeit der Estersäure berücksichtigt wurde, konnte sie ohne Schwierigkeit isoliert werden.

Zur heißen Lösung von 5·11 *g* Neutralester in 100 cm^3 Methylalkohol wurden innerhalb einer Viertelstunde 20·9 cm^3 einer 1·023 normalen Kalilauge zutropfen gelassen; die Reaction war zum Schlusse neutral. Dann wurde stark eingedampft, wobei leider ein beträchtlicher Verlust eintrat, und in Wasser gegossen. Durch Ausäthern wurde Neutralester vom Schmelzpunkte 72 bis 74° gewonnen. Die wässerige Lösung wurde dann angesäuert und erschöpfend ausgeäthert; die Nitroterephtalsäure und ihre Estersäure gehen leicht in den Äther über. Der Ätherrückstand wurde mit Benzol ausgekocht, wobei etwas Nitroterephtalsäure ungelöst blieb. Aus der Benzollösung krystallisierte zuerst α-Estersäure vom Schmelzpunkte 171 bis 173°, welche durch Umkrystallisieren aus Wasser auf den Schmelzpunkt 174 bis $175^1/_2$° gebracht wurde. In der Mutterlauge blieben Gemische von α- und β-Estersäure, welche durch Umkrystallisieren aus Wasser und aus Benzol möglichst getrennt wurden. Die erhaltene β-Estersäure schmolz bei 130 bis 131°. Durch Verreiben mit einer gleichen Menge β-Estersäure, die mit Methylalkohol und Schwefelsäure hergestellt worden war und bei 130 bis 132° schmolz, wurde keine Änderung des Schmelzpunktes bewirkt. Somit ist die Bildung von β-Estersäure hinreichend nachgewiesen.

Ausbeute: 0·42 *g* Neutralester, 0·24 *g* freie Säure, 2·42 *g* α-Estersäure, 0·32 *g* β-Estersäure, 0·10 *g* unreinere β-Estersäure (Schmelzpunkt 121 bis 125°), 0·02 *g* Gemische.

Durch Zusatz von 26 cm^3 concentrierter Schwefelsäure zu einer Lösung von 5·29 *g* Neutralester in 26 cm^3 Methylalkohol, wobei mit Wasser gekühlt, aber Erwärmung nicht völlig vermieden wurde, und 23-stündiges Stehen des Gemisches trat keine merkliche Verseifung ein. Es konnten 5·10 *g* Neutralester zurückgewonnen werden; andere Körper waren nicht nachweisbar.

Verseifung des Neutralesters durch methylalkoholischen Chlorwasserstoff.

(Von **O. Breyer**.)

In die Lösung von 7 *g* Nitroterephtalsäuremethylester in 50 cm^3 Methylalkohol wurde 20 Stunden unter Erhitzen Chlorwasserstoff eingeleitet. Dann wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Beim Umkrystallisieren des Ätherrückstandes aus Benzol blieben 2 *g* Nitroterephtalsäure ungelöst, die nach dem Reinigen durch Wasser und Thierkohle bei 262° schmolz. Aus dem Benzol krystallisierte α-Estersäure ($3^1/_2$ *g*), die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 175° schmolz. In der Mutterlauge blieb eine geringe Menge Neutralester.

Besprechung der Versuche.

Das Verhalten der Nitroterephtalsäure bei der Veresterung entspricht in jeder Beziehung den von mir für die Veresterung der Dicarbonsäuren angegebenen Regeln.[1] Das der Nitrogruppe benachbarte Carboxyl ist das stärkere; demgemäß wird es bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz leichter verestert, beziehungsweise die hiebei entstehende Estersäure hat die kleinere Affinitätsconstante, da in ihr das schwächere Carboxyl frei bleibt.

Das der Nitrogruppe benachbarte Carboxyl ist zugleich das weniger reactionsfähige bei jenen Reactionen, welche durch die »sterischen Hinderungen« beeinflusst werden. Daher ist es bei der Veresterung der Säure durch Methylalkokol und Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure das träger reagierende; es bildet sich die β-Estersäure, in der dieses Carboxyl frei ist und die daher die größere Affinitätsconstante hat. Dasselbe Carboxyl reagiert auch bei der Verseifung des Neutralesters träger; man erhält daher bei der Verseifung überwiegend jene Estersäure, in der das der Nitrogruppe benachbarte Carboxyl noch verestert ist und die daher isomer ist mit der aus der Säure durch Methylalkohol entstehenden. Die Verseifung durch Chlorwasserstoff und durch Kali gab

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 141 (1895); *18*, 630 (1897).

als Hauptproduct dieselbe Estersäure; das gleiche war bei der Hemipinsäure beobachtet worden.[1]

Die Veresterung der Nitroterephtalsäure mit einem Gemische gleicher Raumtheile Methylalkohol und concentrierter Schwefelsäure hat β-Estersäure geliefert, geradeso wie die Veresterung bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure. Die β-Estersäure ist jedenfalls direct aus der Nitroterephtalsäure entstanden. Sie kann nicht der Verseifung des gebildeten Neutralesters ihre Entstehung verdanken. Denn ein im vorstehenden mitgetheilter Versuch lehrt, dass Neutralester durch das Gemisch gleicher Raumtheile Methylalkohol und Schwefelsäure unter gleichen Bedingungen kaum angegriffen wird. Der Versuch führt also zu dem Schlusse, dass bei Säuren, welche kein Anhydrid bilden, kein specifischer, von der Wirkung verdünnter Säuren verschiedener Einfluss concentrierter Schwefelsäure auf die Esterbildung nachweisbar ist.[2] Zu dem gleichen Schlusse hatte bereits das Verhalten der 3-Nitrophtalsäure[3] geführt, obwohl bei dieser Säure Anhydridbildung möglich ist. Man kann daher bis auf weiteres annehmen, dass ein specifischer Einfluss des Zusatzes von viel Schwefelsäure auf den Verlauf der Bildung von Estersäuren aus Säure und Alkohol nur auftritt, wenn die Säure leicht in Anhydrid übergeht; das Auftreten des Anhydrids als Zwischenproduct kann auf den Reactionsverlauf Einfluss nehmen, wofür die Hemipinsäure ein Beispiel bietet.[4]

Die Veresterung der Nitroterephtalsäure mit Methylalkohol allein liefert dieselbe Estersäure, wie die Veresterung bei Gegenwart von Mineralsäuren. Dasselbe wurde bereits bei der Brom- und Oxyterephtalsäure,[5] sowie bei der 4-Nitrophtal-

---

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 92 (1895).

[2] Vergl. Wegscheider, Ber. der Deutschen chem. Ges., *28*, 3127 (1895); Monatshefte für Chemie, *16*, 142 (1895); *18*, 646, 650, 652 (1897); Wegscheider und Bittner, Monatshefte für Chemie, *21*, 653 (1900).

[3] Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, *21*, 808 (1900).

[4] Monatshefte für Chemie, *18*, 647 (1897).

[5] Wegscheider und Bittner, Monatshefte für Chemie, *21*, 653 (1900).

säure[1] und 4-Oxyphtalsäure[2] gefunden. Das Verhalten der Nitroterephtalsäure liefert eine weitere Stütze für die Annahme, dass es dem Einflusse einer intermediären Anhydridbildung zuzuschreiben ist, wenn in einzelnen Fällen (Hemipinsäure,[3] 3-Nitrophtalsäure[4]) die Veresterung der Säure mit Alkoholen mit und ohne Gegenwart von Mineralsäuren verschiedene Estersäuren liefert.

Zusammenfassung.

Es werden die beiden Methylestersäuren der Nitroterephtalsäure beschrieben und ihre Bildungsweisen angegeben; dieselben stehen sämmtlich mit den vom Verfasser für die Veresterung von Dicarbonsäuren aufgestellten Regeln in Einklang. Ferner wird eine Darstellungsmethode für den neutralen Methylester mitgetheilt.

Abweichend von der Hemipinsäure und 3-Nitrophtalsäure ist bei der Nitroterephtalsäure jene Estersäure, welche aus der Säure durch Alkohol und Mineralsäuren entsteht, durch die Fähigkeit ausgezeichnet, Krystallwasser zu binden.

Die Einwirkung von Methylalkohol auf Nitroterephtalsäure liefert bei Abwesenheit von Mineralsäuren, sowie bei Gegenwart von wenig oder viel Schwefelsäure dieselbe Estersäure. Hierin liegt eine Stütze für die Annahme, dass das hievon abweichende Verhalten einiger substituierter Phtalsäuren durch intermediäre Anhydridbildung hervorgerufen wird.

---

[1] Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, *21*, 812 (1900).

[2] Wegscheider und Piesen, Monatshefte für Chemie, *23* (1900).

[3] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *18*, 655 (1897).

[4] Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, *21*, 809 (1900).

Über die saure Natur des Acetylens

von

Dr. Jean Billitzer.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1902.)

Die Frage, ob das Acetylen eine Säure sei, ist schon mehrmals aufgenommen worden;[1] viele Eigenschaften, so die Fähigkeit, Wasserstoff durch Metalle zu ersetzen und damit zu Körpern zu führen, welche Salzen gleichen; der negative Charakter der dreifachen Kohlenstoffbindung etc. scheinen darauf hinzuweisen. Eine einwandfreie Erledigung wurde aber dieser Frage nicht zutheil. Auf eine (unrichtige) Angabe von Harry C. Jones und Charles R. Allen[2] hin, derzufolge das Acetylen eine Säure sein sollte, die sich an Stärke mit der Essigsäure messen könnte, untersuchten Bredig und Usoff[3] die Leitfähigkeit wässeriger Acetylenlösungen. Sie fanden diese so außerordentlich klein, ihre Messung durch die geringsten Verunreinigungen so sehr erschwert, dass sie sich darauf beschränken, zu constatieren, Acetylen könnte nur ein sehr schwacher Elektrolyt sein, der eben noch an der Grenze zwischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten stehe.

In der That ist es schon aus dem chemischen Verhalten der Carbide zu ersehen, dass wir es höchstens mit einer der

[1] Vergl. A. Harpf, Cöthener Chem. Zeitung, *96*, 20, Nr. 45.

[2] Chem. News, *74*, 8, 1879; Z. für Elektrochemie, *3*, 108.

[3] Z. für Elektrochemie, *3*, 116.

allerschwächsten Säuren zu thun haben können. So wird aus den Carbiden der Alkali- und Erdalkalimetalle Acetylen schon durch Wasser verdrängt, und auch auf Acetylensilber, Acetylenkupfer etc., die ihre Beständigkeit nur ihrer minimalen Löslichkeit verdanken, wirkt das Wasser zersetzend ein, indem es die Salze weitgehend hydrolytisch spaltet. Wäre die Löslichkeit der Carbide bekannt, so könnte man aus dem Grade der Hydrolyse einen Rückschluss auf die Acidität des Acetylens ziehen; bei deren Unkenntnis aber und bei der Aussichtslosigkeit durch Leitfähigkeitsbestimmungen oder aus der Zuckerinversion zu entscheidenden Resultaten zu gelangen, schien mir die Bestimmung der Löslichkeit des Acetylens in Salzen und Basen am ehesten noch einen Erfolg zu versprechen. Selbst die schwächste Säurewirkung musste sich hier durch eine Löslichkeitsvermehrung in alkalischen Lösungen zu erkennen geben.

Als nun einige Vorversuche unerwarteterweise ergeben hatten, dass Acetylen in Lösungen von NaOH und KOH, wo die stärkste Wirkung zu erwarten war, nicht nur keine vermehrte Löslichkeit aufwies, sondern dass gerade hier eine ganz erhebliche Depression des Absorptionscoefficienten eintrat, vermuthete ich, dass wir es hier mit einem Beispiele doppelter Löslichkeitsbeeinflussung zu thun hätten, und versuchte, die einzelnen Factoren zu trennen. Die Ergebnisse der Untersuchung bestätigten meine Erwartung und erbringen einen Beweis für die, freilich minimale Acidität des Acetylens; es möge mir gestattet sein, dieselben an dieser Stelle vorzulegen.

Versuchsanordnung.

Die Löslichkeit des Acetylens wurde nach der von Ostwald[1] und seinen Schülern angegebenen Methode bei 15° gemessen. Da die Temperatur des Arbeitsraumes in der Regel eine tiefere war, wurde das Absorptionsgefäß (das 94·05 cm^3 fasste) während der Messung in einen Thermostaten gesenkt und andauernd kräftig geschüttelt, bis keine Volumabnahme

[1] Handbuch physico-chem. Messungen, S. 207 ff.

mehr zu beobachten war. Die Lösungen wurden kurz vor dem Gebrauche im Vacuum unter Rückfluss destilliert, bis der harte, metallische Klang beim Schütteln, das knallende Aufstoßen der Flüssigkeit etc. anzeigten, dass dieselbe von gelösten Gasen befreit sei. Dann wurden Kolben und Absorptionsapparat miteinander in Verbindung gesetzt, beide gemeinsam evacuiert, schließlich das Absorptionsgefäß durch Übergießen gefüllt. Das Messrohr gestattete eine Ablesung von $^1/_{10}$ *cm*^{3} und war mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit gefüllt. Bei der Berechnung der Löslichkeiten wurde der Temperaturunterschied des Gases in der Messröhre und dem Absorptionsgefäße in Rechnung gezogen, die Daten endlich auf 760 *mm* Druck reduciert.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Reinigung des Acetylens verwendet. Zu diesem Zwecke wurde das aus Calciumcarbid und Wasser gewonnene Gas durch eine Reihe von Waschflaschen, welche ausgesäuertes Kaliumbichromat, Schwefelsäure, Natronlauge, abermals Kaliumbichromat und Natronlauge enthielten, im langsamen Strome geleitet, über verdünnter Natronlauge aufgefangen, längere Zeit mit dieser in Berührung belassen und nun erst nach nochmaligem Waschen durch Kaliumchromat Schwefelsäure und Natronlauge zur Messung verwendet. Auf diese Weise erhält man ganz reines Acetylen, wovon ich mich durch Ausführung einiger Gasanalysen überzeugte. Im Gegensatze zum gewöhnlichen unreinen Acetylen besitzt das gereinigte einen kaum merkbaren Geruch und schwachen, etwas süßlich kühlenden Geschmack. Um eine weitere Probe für die Reinheit des verwendeten Gases zu gewinnen, führte ich von Zeit zu Zeit Bestimmungen in der Weise aus, dass mehr wie das doppelte Volumen des zur Bestimmung nöthigen Acetylens zu einer ersten Messung verwendet, mit dem verbleibenden ungelösten Acetylen aber eine zweite Löslichkeitsbestimmung angestellt wurde, welche zur Controle diente. Die geringsten Spuren beigemengter Verunreinigungen (etwa CO_2SH_2, PH_3 u. dgl.) hätten die Löslichkeit im ersten Falle erhöhen müssen, und ihre Anwesenheit hätte sich durch mangelhafte Übereinstimmung der zwei Messungen verrathen. Ihre gute Übereinstimmung gewährte mir aber eine Probe für die genügende Reinheit des Acetylens.

Versuchsdaten.

Untersucht wurde die Löslichkeit in Wasser, KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, wässerigem Ammoniak, SH_2O_4, $C_2H_9O_2$ und Na_2SO_4.

Die gefundenen Zahlen sind in Tabelle I und Fig. 1 dargestellt.

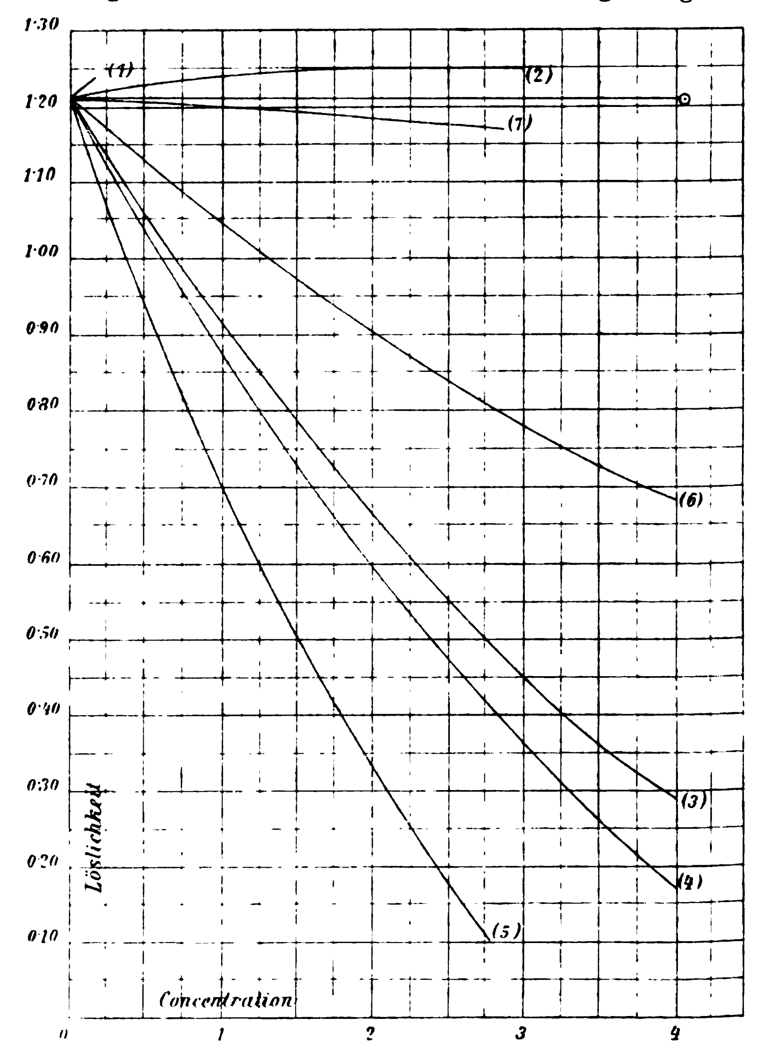


Fig. 1 (in natürlicher Größe).

Text zur Figur: (1) $^1/_2 Ba(OH)_2$. — (2) NH_4OH. — 0 Wasser. — 3 KOH. — 4 NaOH. — 5 $^1/_2 Na_2SO_4$. — 6 $^1/_2 H_2SO_4$. — 7 $C_2H_4O_2$.

Tabelle I.

Löslichkeit des Acetylens in:

	Concentration der Lösungsmittel in Normalitäten									
	0·01	0·025	0·05	0·1	0·15	0·25	0·5	1·0	2·0	3·0
$^1/_2 Ba(OH)_2$	—	1·218	—	1·23	1·24	—	—	—	—	—
$^1/_2 Ca(OH)_2$, Concentration 0·04	1·23	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NH_4OH	1·216	—	—	1·218	—	1·22	1·225	1·23	1·235	1·24
NaOH	1·21	—	1·20	1·18	—	1·128	1·04	0·885	0·60	0·37
KOH	1·212	—	—	1·185	—	1·13	1·056	0·912	0·66	0·46
$^1/_2 Na_2SO_4$	—	—	—	1·17	—	1·068	0·94	0·72	0·34	—
$^1/_2 H_2SO_4$	—	—	—	1·19	—	—	1·12	1·04	0·9	0·78

Löslichkeit in Wasser: 1·215.

Während also durch Baryt eine sehr schwache, durch Ammoniak eine kaum merkliche Vermehrung der Löslichkeit herbeigeführt wird, drücken im Gegentheile NaOH und KOH dieselbe stark herab. Diese sich scheinbar widersprechenden Thatsachen legen, wie eingangs erwähnt, die Vermuthung nahe, dass hier außer der Löslichkeitserhöhung durch Salzbildung, wie sie uns beim Baryt und Ammoniak wohl entgegentritt, noch ein zweiter entgegenwirkender Factor von Einfluss ist, welcher die Durchsichtigkeit der Resultate trübt. Und eine solche Vermuthung schien umsomehr berechtigt zu sein, als es aus den Untersuchungen von V. Rothmund[1] bekannt ist, wie Zusätze von Elektrolyten solche, oft sehr beträchtliche Wirkungen auf die Löslichkeit indifferenter Nichtelektrolyte ausüben. Diese Erscheinung, die von der Natur des angewandten Nichtelektrolyten anabhängig, für jeden bestimmten Elektrolyten hingegen charakteristisch ist, tritt besonders dann in den Vordergrund, wenn die Salze zum Versuche heranziehen, die zur Hydratbildung befähigt sind. Es

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *33*, 401.

muss auffallen, dass wir es bei NaOH und KOH mit Körpern zu thun haben, welche diese Eigenschaft besitzen, wie es unter anderem neuerdings aus Versuchen von Forerand[1] hervorgeht; ferner zeigt ein Vergleich der Tabelle II mit den Messungen von Rothmund, dass die Reihenfolge der Löslichkeiten durchwegs die gleiche ist, und so war es berechtigt, vermuthungsweise anzunehmen, dass einer (in Anbetracht der schwachen Dissociation des Acetylens) geringen Löslichkeitserhöhung eine ziemlich erhebliche Löslichkeitsverminderung entgegentritt, welche die erstere unter Umständen ganz verdecken kann.

Da ich im folgenden bei Besprechung meiner Resultate des öfteren auf den Verlauf der Curve zu sprechen kommen werde, welchen die Löslichkeitsänderung nach der Concentrationszunahme des Lösungsmittels für den Fall vorschreibt, dass beide Factoren gleichzeitig einwirken, sei es mir gestattet, dieselbe hier kurz abzuleiten.

Bezeichnen wir mit:

l_0 die Löslichkeit des Acetylens in Wasser;
L die beobachtete Löslichkeit in der Base;
l die Löslichkeit in Basen, wie sie durch bloße Salzwirkung bestimmt würde;
$\Delta = L - l$ die Löslichkeitsvermehrung durch Salzbildung;
$C = C_{OH}$ die Concentration der Hydroxylionen,

so lässt sich die Löslichkeitserhöhung durch Salzbildung, die der chemischen Reaction:

$$C_2H_2 + NaOH = C_2HNa + H_2O$$

und nach Weglassung des Überflüssigen:

$$C_2H_2 + \bar{O}H = C_2\bar{}H + H_2O$$

entspricht, nach dem Massenwirkungsgesetze durch die Gleichung:

$$\frac{[C_2\bar{}H]}{[C_2H_2] \times [\bar{O}H]} = \text{Const.}$$

ausdrücken.

[1] Compt. rend., *133*, 157.

Nun ist für unseren Fall C_2H_2, die undissociierte Menge Acetylens mit großer Annäherung (wegen der außerordentlich kleinen Dissociation) gleich der Gesammtmenge des gelösten Acetylens zu setzen, wenn man zunächst von der Salzbildung absieht und die Menge Acetylens in Rechnung bringt, welche, keinerlei chemische Reaction vorausgesetzt, in Lösung geht, also: l_0; $C_2\bar{H}$ wird dann gleich Δ (nach der Definition) $C_{\bar{OH}} = C$ zu setzen sein und wir erhalten

$$\frac{\Delta}{l_0 \times c} = \text{Const.} = K. \qquad \ldots (1)$$

Anderseits wissen wir, dass für die Löslichkeitserniedrigung die Relation:[1]

$$\frac{l_0 - l}{l_0} = K'c \qquad \ldots (2)$$

erfüllt wird.

Für die gleichzeitige Einwirkung beider Factoren besteht Coexistenz von (1) und (2), und wir erhalten durch Einsetzen von l_0 aus (2) in (1), indem wir berücksichtigen, dass $\Delta = L - l$ ist:

$$L = l \frac{c(K - K') + 1}{1 - K'c}; \qquad \ldots (3)$$

und, da $l = l_0(1 - K'c)$,

$$L = l_0[c(K - K') + 1].$$

Für $c = 0$ wird $L = l = l_0$; dies ist die Löslichkeit in Wasser, der Anfangspunkt der Curve. Von hier an wird L mit der Concentration ansteigen, wenn der Bruch, respective der Klammerausdruck positiv ist; abnehmen, wenn dieser einen negativen Wert annimmt; d. h. die Curve nimmt die Gestalt einer Geraden an und steigt an, wenn $K > K'$ ist; hingegen ist sie abwärts gerichtet, wenn $K < K'$ wird.

Löslichkeitsbestimmungen am Äthylen.

Das Äthylengas wurde, wie üblich, aus Alkohol und Schwefelsäure dargestellt, mehrmals durch H_2SO_4 und NaOH

[1] Rothmund, l. c.

gewaschen, über NaOH-Lösung aufgefangen, dann mit concentrierter H_2SO_4 in Berührung gebracht, bis etwa die Hälfte absorbiert war, endlich vor dem Gebrauche nochmals gewaschen.

Die Gasanalyse und die Seite 3 beschriebene Probe boten mir eine Gewähr für seine Reinheit.

Für meinen Zweck war es vor allem wichtig, zu prüfen, ob ein willkürlich herausgegriffenes Salz (wegen seiner starken Wirkungen wählte ich Na_2SO_4) die gleiche Löslichkeitsbeeinflussung auf Äthylen wie auf Acetylen ausübt.

Als sich dies bestätigte, gieng ich daran, die Löslichkeitsbeeinflussung durch NaOH, KOH und Ammoniak zu messen. Die Resultate sind in Tabelle II zusammengestellt, in welcher die Concentrationen in Normalitäten ausgedrückt, die relativen äquivalenten Löslichkeitsbeeinflussungen mit K' bezeichnet sind.

Tabelle II.

Löslichkeit *(L)* des Äthylens bei 15° und Beeinflussung *(K')* in:

Concentration		0·1	0·25	0·5	0·75	1·0	Mittel aus K'
KOH	L	0·154	0·144	0·130	0·118	0·1056	—
	K'	0·34	-0·38	0·36	-0·35	-0·34	-0·35
NaOH	L	0·153	0·144	0·128	0·114	0·101	—
	K'	-0·36	-0·38	-0·39	-0·38	0·368	-0·37
NH_4OH	L	—	0·157	0·156	0·155	0·154	—
	K'	—	-0·056	-0·042	-0·036	-0·031	-0·041
$^1/_2 Na_2SO_4$	L	0·1525	0·1425	0·127	0·100	0·093	—
	K'	-0·425	-0·42	-0·41	-0·42	-0·415	-0·414
Wasser: 0·1593.							

Die gute Übereinstimmung der Löslichkeitsbeeinflussung durch $Na_2SO_4 = 41·4\%$ mit dem für Acetylen gefundenen (41·2%) und dem von Rothmund (l. c.) angegebenen Werte

(42%) berechtigt uns, die anderen Zahlen zur Berechnung unserer früheren Gleichungen zu verwenden, indem wir mit ihrer Hilfe jeweilig die Werte von l für Acetylen berechnen und hiemit Zahlenangaben für Δ und K gewinnen.

Da die moleculare äquivalente Löslichkeitserniedrigung durch NaOH, KOH und Ammoniak für Äthylen durchwegs größer ist wie für Acetylen (NaOH etwa —0·27, KOH —0·26, NH_4OH +0·01), entnehmen wir daraus schon qualitativ, dass das Acetylen sauren Charakter besitzt; um seine Acidität zu berechnen, setzen wir die mit Hilfe von l erhaltenen Werte Δ in Gleichung (1), Seite 7 ein und bekommen so:

Tabelle III.

	Concentration	l	Δ	$100\,K$
KOH	0·1	1·172	0·013	10·7
	0·25	1·09	0·04	13·2
	0·5	0·99	0·066	10·9
	1·0	0·815	0·097	8·0
NaOH	0·1	1·165	0·015	12·3
	0·25	1·098	0·03	9·9
	0·5	0·975	0·065	10·7
	1·0	0·78	0·105	8·7
NH_2OH	0·25	1·210	0·010	8·2
	0·5	1·189	0·036	5·9
	1·0	1·172	0·058	5·0

Zieht man es in Betracht, dass zur Berechnung von K die Differenz zweier wenig verschiedener Zahlen benützt wird, so ist die Constanz befriedigend zu nennen; beim Ammoniak aber war keine gute Constanz zu erwarten.

Vergleicht man K und K' aus Tabelle II und III, so findet man bei NaOH und KOH $K' > K$, beim Ammoniak $K' < K$. Demzufolge erhebt sich die Lösungscurve im letzteren Falle über die Horizontale, während sie bei NaOH und KOH abwärts

gerichtet ist. Die nun bekannten Werte von K ermöglichen es uns, weiter die Dissociation des Acetylens annähernd zu berechnen.

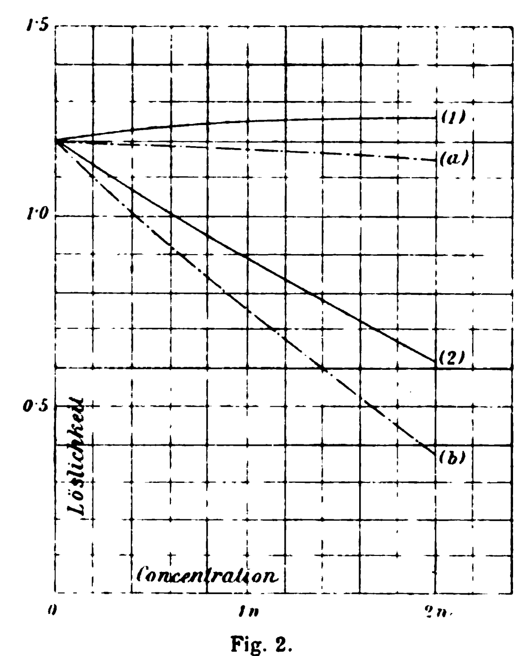


Fig. 2.

(1) NH_4OH (L).
(a) NH_4OH, l berechnet aus C_2H_4.
(2) NaOH (L).
(b) detto, l berechnet.

Ziehen wir nämlich die zwei Gleichungen:

$$[\overset{+}{H}]\times[\overline{O}H] = 1{\cdot}14\times 10^{-14} \qquad \ldots(3)$$

und

$$[C_2H]\times[\overset{+}{H}] = C_0^2 \qquad \ldots(4)$$

in eine Gleichung:

$$\frac{C_0^2 = [C_2\overline{H}]\times 1{\cdot}14\times 10^{-14}}{[O\bar{H}]}$$

zusammen, setzen darin:

$$[C_2\bar{H}] = \Delta$$
$$[\overline{O}H] = C,$$

so erhalten wir (indem wir nur die erste Dissociationsstufe berücksichtigen):

Tabelle IV.

Concentration	Δ	$C_0^0 \times 10^{14}$	Mittel C_0^0	Concentration der H-Ionen in gesättigter Acetylen-lösung $\times 10^7$	Mittel $[\overset{+}{H}]$
KOH					
0·0	0·013	0·147		0·122	
0·25	0·04	0·182	$0·152 \times 10^{-14}$	0·135	$0·12 \times 10^{-7}$
0·5	0·066	0·149		0·124	
0·0	0·097	0·111		0·105	
NaOH					
0·1	0·015	0·171		0·131	
0·25	0·03	0·134	$0·143 \times 10^{-14}$	0·116	$0·12 \times 10^{-7}$
0·5	0·065	0·148		0·122	
1·0	0·165	0·120		0·109	
NH_4OH					
0·25	0·010	0·045	—	—	—

Die nahezu gleich starke Wirkung von NaOH und KOH, die viel schwächere des Ammoniaks treten darin hervor (Fig. 2), das Mittel der Constante weist in den beiden ersteren Fällen eine gute Übereinstimmung auf; ihr Wert ist sehr klein. Es berechnet sich, dass Acetylen in einer unter Atmosphärendruck gesättigten Lösung eine Säure darstellt, deren Stärke etwa 4000mal hinter derjenigen der Kohlensäure[1] zurückbleibt, deren Dissociation etwa dem zehnten Theile derjenigen des Wassers gleichkommt.

Auch auf die Entwickelung von Acetylen aus Carbid und Wasser lassen sich nunmehr einige Schlüsse ziehen, wenn man Acetylen und Wasser als Säuren betrachtet, die um eine

[1] Nach den Angaben von Knox, Zeitschr. für physik. Chemie, *23*, 159.



Base concurrieren. Die Base vertheilt sich bekanntlich im Verhältnisse der Säurestärken, gleiche Löslichkeit der Salze vorausgesetzt. Nun ist zwar die Löslichkeit des Calciumcarbides nicht bekannt; da aber nach der Bodländerischen Theorie die Löslichkeit zweier Salze derselben Base mit schwachen Säuren der Acidität dieser Säuren etwa proportional ist, können wir die Löslichkeit des Calciumcarbides gleich der des Hydroxydes setzen, eine Annahme, die zwar nicht correct, für eine rohe Überschlagsrechnung aber zulässig ist.

Nun ist die Löslichkeit des Acetylens in Wasser nahe $= 1$; ein Liter an Acetylen gesättigten Wassers ist daher an ersterem $^1/_{22 \cdot 4}$, an Wasser 55·5 normal. Setzen wir die Dissociation des Acetylens gleich $^1/_{10}$ der des Wassers, so folgt, dass die Reaction der Acetylenentwickelung unter Atmosphärendruck zu 99·992% vorgeschritten, also soviel wie vollständig sein muss.

Erhöhen wir die Acetylenconcentration in der Lösung durch Druckvermehrung (wobei das Acetylen bis zu den höchsten Drucken den Henry'schen Gesetzen folgen soll), so erhalten wir bei 12.400 Atmosphären eine an Acetylen 55·5-normale Lösung, in welcher die Hydrolyse nur mehr 50% beträgt; steigern wir den Druck noch mehr, so wird sie noch weiter zurückgedrängt und beträgt bei einem Drucke von 12.400 × 1000, also bei rund 12 Millionen Atmosphären ihrerseits nur mehr 0·001. Bei diesem Drucke wird Calciumcarbid mit Wasser kein Acetylen mehr entwickeln, Acetylen und $CaH(OH)_2$ in wässeriger Lösung quantitativ Calciumcarbid zurückbilden.

Die Beständigkeit von Ag_2C_2, CuC_2 etc. in Wasser ist nur auf deren Schwerlöslichkeit zurückzuführen; der gelöste Antheil ist stark hydrolisiert. Es könnte noch befremden, dass Acetylen Silber aus Silbernitrat unter Freiwerdung von Salpetersäure fällt; doch drängt offenbar das anwesende $AgNO_3$ die spurenweise Dissociation des Ag_2C_2 so weit zurück, dass dieses praktisch aus der flüssigen Phase verschwindet.

Aus Analogiegründen ist es anzunehmen, dass die Einführung einer negativen Gruppe in Acetylen dessen Dissociation erhöht; doch ist dies wohl schwer experimentell zu prüfen.

Zwar hat Wallach einen Körper $CCl\equiv CH$ dargestellt, doch schließt ihn seine Selbstentzündlichkeit von dem Versuche aus; Diacetylen wäre vielleicht zu verwenden, und es verbliebe noch die saure Natur von Säureestern wie: $HC\equiv C—COOC_2H_5$ etc. nachzuweisen, in welchen sich der Einfluss der negativen Carboxylgruppe geltend machen muss; ihre Untersuchung wird aber wohl durch ihre Hydrolyse erschwert sein.

Zusammenfassung.

Es wurde an einem Beispiele gezeigt, dass die Löslichkeitsbeeinflussung durch Elektrolyte in manchen Fällen keine einfache Function der Concentration der letzteren ist; doch gelingt es, zwei derartige Einwirkungen zu trennen, wenn man das Verhalten eines chemisch verwandten Körpers zum Vergleiche heranzieht, der nur der einen Beeinflussung unterworfen ist. Hiebei muss bloß die Voraussetzung erfüllt sein, dass chemisch indifferente Elektrolyte die Löslichkeit der verglichenen Körper im gleichen Maße beeinflussen.

Auf diesem Wege wurde die saure Natur des Acetylens nachgewiesen; seine Acidität ist äußerst klein, doch sicher messbar gefunden worden. Die Existenzfähigkeit von Anionen: $\overline{C}\equiv CH$ und $\overline{C}\equiv\overline{C}$ ist somit erwiesen.

Über die Fähigkeit des Kohlenstoffes, Ionen zu bilden

von

Dr. **Jean Billitzer.**

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1902.)

Elektrolyse von Acetylensalzen.

In einer früheren Mittheilung habe ich durch Löslichkeitsbestimmungen nachgewiesen, dass Acetylen, wenngleich nur spurenweise, immerhin deutlich dissociiert ist; damit war der Versuch, dessen Salze einer Elektrolyse zu unterwerfen, umsomehr nahegelegt, als es gelingt, selbst so schwer lösliche Salze wie Chlorsilber etc. zu elektrolysieren. Nun ist Acetylensilber jedenfalls nicht schwerer löslich wie dieses; denn mit Chlorsilber tagelang geschütteltes Wasser gibt beim Durchleiten von Acetylen keine Fällung; diese Erscheinung kann der größeren Löslichkeit des, aus Acetylensilber durch Hydrolyse entstehenden Silberhydroxydes nicht zugeschrieben werden, weil nicht die geringste alkalische Reaction auftrat.

Um aber bei der Elektrolyse klaren Verhältnissen zu begegnen und die Abscheidung von $\overset{+}{Ag}$- und $\overset{-}{OH}$- etc. Ionen zu vermeiden, wurde es zunächst versucht, den Zersetzungspunkt von Acetylensilber, Acetylenkupfer etc. zu bestimmen; denn nur wenn ein anodischer Zersetzungspunkt unterhalb desjenigen der $\overset{-}{O}H$-Ionen, ja unterhalb ihrer Depolarisationsentladung durch Acetylen (durch Hydrolyse frei gemacht) gefunden werden konnte, war eine Elektrolyse möglich, sollten

nicht fremde Processe die, jedenfalls sehr geringfügigen, Erscheinungen vollkommen verdecken.

Und es gelang thatsächlich bei der Benützung eines hochempfindlichen D'Arsonval-Galvanometers, welcher im Nebenschlusse von 200 Ohm abgezweigt wurde, in Acetylensilber, Acetylenkupfer, ja in Ammoniak und Natron, durch welches Acetylen geleitet worden war, einen gemeinschaftlichen anodischen Zersetzungspunkt bei circa 0·75 Volt zu beobachten, wie aus folgenden Tabellen und Figur 1 zu entnehmen ist.

Tabelle 1.

Zersetzungspunkte von Ag_2C_2.

E	*J*
0·3 Volt	1·8
0·4	2
0·485	2·2
0·59	3
0·72	4
....	....
0·8	7
0·93	13
1·05	19
....	....
1·15	26
1·2	31·5
....	....
1·3	49
1·35	70

An den punktierten Stellen tritt eine Richtungsänderung der Curve auf; die extrapolierte Curve zeigt einen Knick bei 0·75, 1·09 und 1·27 Volt. (Die Potentialdifferenzen verstehen sich gegen eine Wasserstoffelektrode in derselben Lösung.)

Tabelle 2.

Cu_2C_2.
Knickpunkte: 0·75, 1·08, 1·26.

E	*J*
0·3	1
0·42	2·2
0·48	2·8
0·59	4
0·69	5
0·74	5
....	....
0·8	8
0·93	14
0·99	18
1·05	21
....	....
1·13	27
1·2	32
1·25	38
....	....
1·3	49
1·35	63

Tabelle 3.

$NaOH + C_2H_2$.
Knickpunkte: 0·74, 1·08.

E	*J*
0·25	4
0·4	6
0·55	8
0·7	10
0·74	11
....	....
0·8	14
0·9	21
1·0	25
....	....
1·1	38
1·15	59

Der Zersetzungspunkt von 1·08 Volt entspricht den $\bar{\bar{O}}$-Ionen, 1·26 Volt entspricht, wie in einer weiteren Mittheilung berichtet werden wird,[1] einer Depolarisation der $\bar{OH}$-Ionen durch Acetylen (welches durch Hydrolyse geliefert wird), und man ist geneigt, dem einzigen noch gemeinsamen Ione $\bar{C} \equiv \bar{C}$ den Zersetzungspunkt 0·75 zuzusprechen. Da es aber etwas gewagt erscheinen könnte, auf so schwache Indicien hin so bestimmte Folgerungen zu ziehen, wurde zur Prüfung der Angemessenheit eines solchen Schlusses der Temperaturcoefficient des anodischen Zersetzungspunktes bestimmt. Da

[1] Vergl. auch Coehn und Billitzer, Zeitschrift für Elektrochemie, VII, 681 (1901).

derselbe nämlich gegen Wasserstoff gemessen ist, muss er bei der Kenntnis des Temperaturcoefficienten nach der Helmholtz-schen Formel die sehr charakteristische Bildungswärme von Acetylen berechnen lassen, die als Kriterium für die Art der sich abscheidenden Ionen dienen kann.

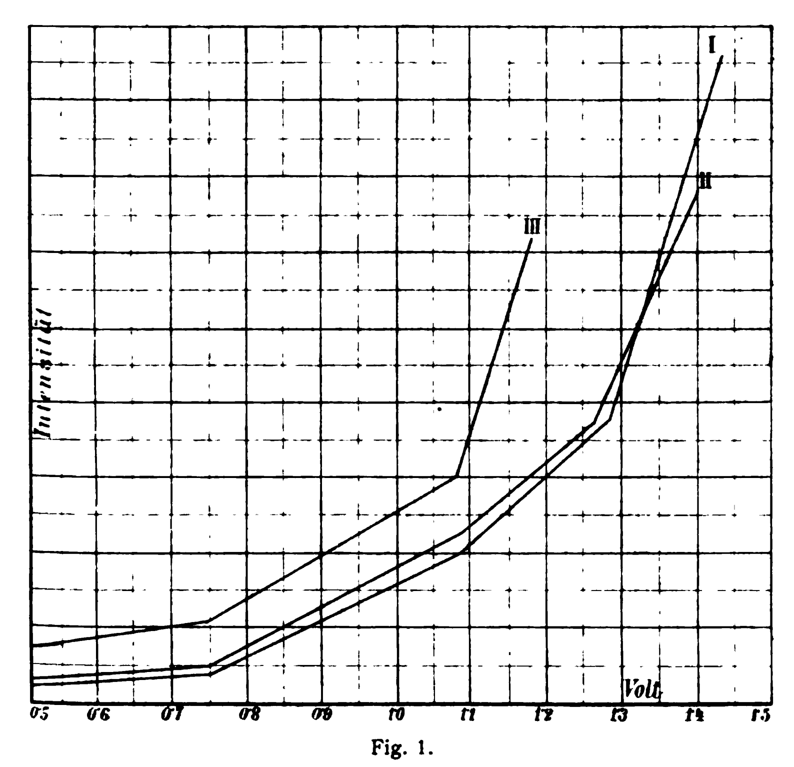


Fig. 1.

Curve I: Ag_2C_2. Curve II: Cu_2C_2. Curve III: $NaOH + C_2H_2$.

Wie die Figur 2 und die Tabelle 4 zeigt, war der Zersetzungspunkt bei:

$$\left.\begin{array}{l} 18^\circ \ldots\ldots 0\cdot750 \text{ Volt} \\ 28^\circ \ldots\ldots 0\cdot812 \quad » \end{array}\right\} \frac{\Delta E}{\Delta T} = 0\cdot0062$$

$$38^\circ \ldots\ldots 0\cdot871 \quad » \qquad \frac{\Delta E}{\Delta T} = 0\cdot0059.$$

Der Helmholtz'schen Gleichung zufolge ist nun

$$Q = na\left(E - T\frac{\Delta E}{\Delta T}\right),$$

wo Q die Wärmetönung der Reaction, n die Wertigkeit der Ionen, a das Arbeitsäquivalent, E die Spannung, T die absolute Temperatur bedeuten.

Für meinen Fall war

$$Q_1 = 2\times 23073(0\cdot 78-296\times 0\cdot 0062) = -48\cdot 9 \text{ Cal.}$$
$$Q_2 = 2\times 23073(0\cdot 84-307\times 0\cdot 0059) = -44\cdot 3 \text{ Cal.}$$

Um mich nicht auf eine einzelne Messungsreihe zu stützen, wiederholte ich diese Bestimmung, indem ich NaOH, durch welches Acetylen geleitet war, als Elektrolyten benützte und bei Temperaturen maß, die ein größeres Intervall umfassten.

Die Spannung wurde gegen ein Westonelement gemessen, und zwar bestimmte ich die Potentialdifferenz der Anode sowohl, wie der Wasserstoffelektrode gegen Calomel, durch Addition der einzelnen Werte. Die beobachteten Punkte wurden in ein Diagramm aufgetragen, dessen Maßstab fünfmal so groß war als in den beistehenden Figuren.

Die Zersetzungspunkte waren im zweiten Falle (Fig. 3 und Tabelle 5) bei:

$$\left.\begin{array}{l}18^\circ \ldots\ldots 0\cdot 750 \text{ Volt} \\ 38^\circ \ldots\ldots 0\cdot 864 \text{ »}\end{array}\right\} \frac{\Delta E}{\Delta T} = 0\cdot 00633$$

$$60^\circ \ldots\ldots 1\cdot 022 \text{ »} \qquad \frac{\Delta E}{\Delta T} = 0\cdot 0066$$

und

$$Q_3 = 2\times 23073(0\cdot 807-300\times 0\cdot 00633) = -50\cdot 4 \text{ Cal.}$$
$$Q_4 = 2\times 23073(0\cdot 943-321\times 0\cdot 0066) = -54\cdot 3 \text{ Cal.}$$

Im Mittel der vier Bestimmungen $Q = -49\cdot 5$ Cal.

Tabelle 4.

Elektrolyse von Ag_2C_2 bei 18°, 28° und 38°.

E	J
$t = 18°$	
0·2	3·2
0·32	5·4
0·44	7·6
0·55	9·5

Tabelle 5.

Elektrolyse von Acetylennatrium bei 18°, 36° und 60°.

E	J
$t = 18°$	
0·3	6·0
0·5	10·0
0·6	11·9
0·7	13·9

E	J
0·6	10·3
0·65	11·3
0·7	12·2
0·75	13·0
....	....
0·8	18·8
0·85	22·4
0·9	31·0
0·95	37
$t = 28°$	
0·3	5·8
0·4	7·9
0·5	9·7
0·6	11·6
0·7	13·5
0·75	14·4
0·8	15·2
....	....
0·84	21·0
0·88	28·0
0·92	34·8
0·95	40·4
$t = 38°$	
0·3	6·2
0·5	10·3
0·7	14·6
0·75	15·8
0·8	16·9
0·85	17·6
....	....
0·88	22·0
0·9	30·2
0·92	40·0
0·95	53·0

(Hiezu Fig. 2.)

E	J
0·74	14·7
....	....
0·78	20·4
0·83	30·6
0·85	34·5
0·9	44·3
0·95	54·8
$t = 36°$	
0·3	8·2
0·5	13·5
0·7	19·0
0·8	21·8
0·83	22·6
0·85	23·1
....	....
0·87	25·0
0·9	32·2
0·92	36
0·95	42
1·0	53
$t = 60°$	
0·3	9·2
0·5	15·1
0·7	21
0·9	27
0·95	28
0·98	29
1·0	29·5
....	....
1·03	32·3
1·05	38·8
1·08	47
1·10	52·6

(Hiezu Fig. 3.)

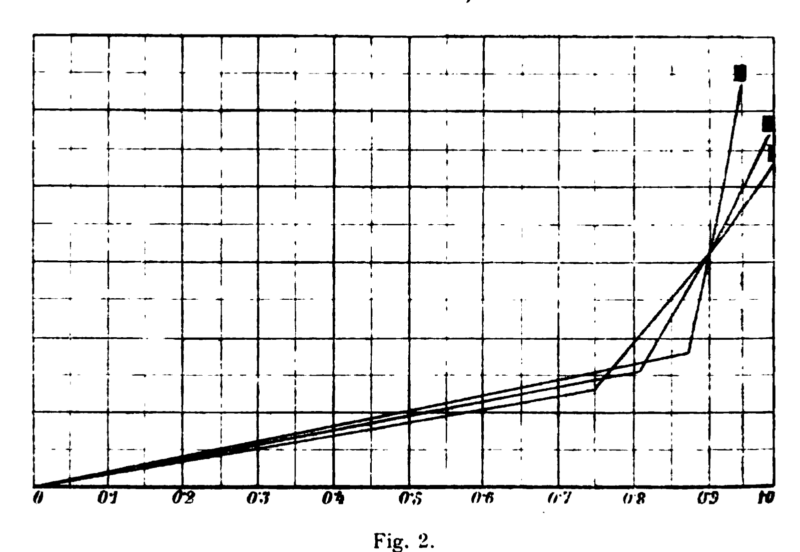


Fig. 2.

Ag_2C_2: I bei 18°, II bei 28°, III bei 38°.

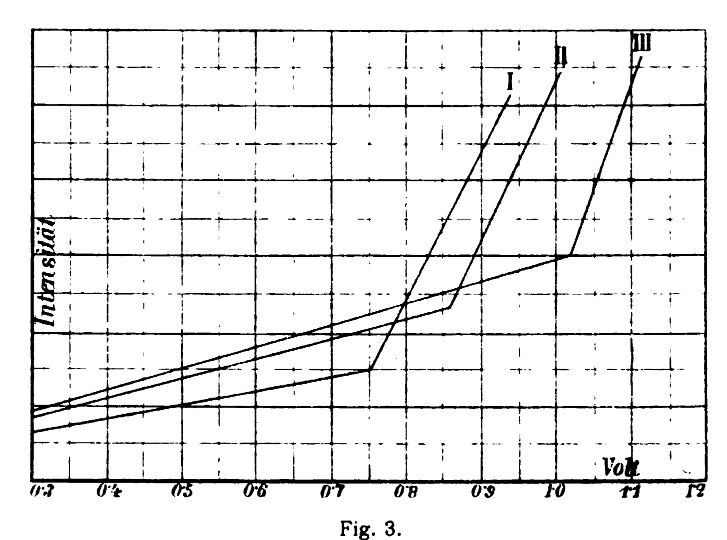


Fig. 3.

$NaOH + C_2H_2$: I bei 18°, II bei 36°, III bei 60°.

Die Übereinstimmung mit dem direct gemessenen Werte —53·2 Cal.[1] ist in Anbetracht der Schwierigkeit der Messung

[1] Ostwald's Lehrbuch, II.

befriedigend und entscheidet jedenfalls für die Entladung der bisher hypothetischen Ionen $\bar{C}\equiv\bar{C}$ (deren Existenzfähigkeit ja auch im Früheren nachgewiesen wurde), da sämmtliche anderen in Frage kommenden Reactionen ganz abweichenden Wärmetönungen entsprechen würden.

Da sich also sogar die Ionen der zweiten Dissociationsstufe nachweisen lassen, wurde versuchsweise eine Elektrolyse bei 0·9 Volt (Anodenpotential) in einer Acetylensilberlösung, welche ständig mit Acetylensilber im Dunkeln geschüttelt wurde, angesetzt. Eine flotte Elektrolyse war nicht zu erwarten, da ja bei diesem Potentiale $AgOH$ und sämmtliche anderen Salze mit Ausnahme von Ag_2C_2 von der Stromleitung ausgeschlossen sind.

Bei der Anwendung von Platinelektroden, deren Oberfläche circa 10 cm^2 betrug, war die Stärke des durchgehenden Stromes nicht über 0·0001 Ampère zu bringen;[1] dennoch gelang es mehrmals, nach einer wochenlangen Elektrolyse auf der Kathode kleine Silberkrystalle, auf der Anode einen deutlichen, wenn auch nur äußerst schwachen, glatten, festhaftenden dunklen Beschlag zu erhalten. Da derselbe eine kaum wägbare Menge darstellte, konnte er nur qualitativ untersucht werden. Von Ag_2O_2, auf welches zur Sicherheit geprüft wurde, unterschied es sich durch seine Unangreifbarkeit in NH_4Cl verd., HCl, HNO_3 verd., H_2SO_4 verd. u. dergl., dagegen verschwand er ohne Knistern und ohne einen Rückstand zu hinterlassen von der Flamme, wurde vom Chromsäuregemisch in der Hitze angegriffen, zeigte also die Reactionen der Kohle an.

Noch leichter gelingt der Versuch, wenn man die Elektrolyse in KOH, $NaOH$ etc. ausführt, durch welches man Acetylen leitet.

In zahlreichen Versuchen wurde eine concentrierte Lösung reinsten $NaOH$ erst längere Zeit mit dem zu benützenden Glasgefäß in Berührung belassen, bis ein weiterer Angriff des Glases nicht mehr zu befürchten war. Sodann wurde diese

[1] Hier sei bemerkt, dass unter solchen Verhältnissen das Faraday'sche Gesetz nicht genau gilt, weil der Reststrom eine vergleichbare Größe wird; es liegen analoge Bedingungen wie bei den Nernststiften vor.

Lösung durch eine etwa 1-normale ersetzt und beim Anodenpotential 0·9 Volt unter fortwährendem langsamen Durchleiten von Acetylen mehrere Tage lang elektrolysiert. Auch hier schied sich nach einiger Zeit ein äußerst fein vertheilter, dunkler Niederschlag auf der Anode ab, welcher in besonderen Fällen die von Coehn[1] beschriebenen Farben dünner Blättchen zeigte.

Bei der Untersuchung dieses Beschlages wurde mit besonderer Sorgfalt geprüft, ob wir es nicht mit einer Bedeckung der Anode mit Superoxyden, deren Entstehen durch Lösung des Glases ermöglicht wäre, zu thun haben. Eine Bestätigung dieser Vermuthung wurde aber nicht erbracht.

Vielmehr sprechen das Verschwinden des Beschlages vor der Flamme, ferner besonders der Umstand, dass der Beschlag nicht verändert wird, wenn die Elektrode nach beendeter Elektrolyse unmittelbar als Kathode zu einem neuen Versuche benützt wird, sicher gegen die Möglichkeit einer derartigen Täuschung. Die letzten, etwa noch bestehenden Zweifel werden behoben sein, wenn ich genügend große Mengen abgeschieden haben werde, um die Oxydation des Beschlages zu CO_2 nachweisen zu können. Dieser Versuch erfordert leider eine mehrere Jahre lange Elektrolyse, und so können diesbezügliche Angaben und quantitative Versuche derzeit noch nicht mitgetheilt werden.

Schlussbemerkungen.

Wir kennen nunmehr zwei Thatsachen, welche die saure Natur des Acetylens beweisen: die Löslichkeitserhöhung in Basen durch Salzbildung und die Dissociation der Acetylensalze. Es folgt als Consequenz, dass wir in wässeriger Lösung von Acetylen Anionen: $\bar{C} \equiv CH$ und $\bar{C} \equiv \bar{C}$, in Lösungen wässeriger Alkalien und in Acetylensilber-Acetylenkupferlösungen: $\bar{C} \equiv CR$ und $\bar{C} \equiv \bar{C}$ (wo $R = K$, Na, Ag, Cu u. s. w. sein kann) vor uns haben, die zwar in minimalen Mengen existieren, deren Existenz aber nicht mehr bezweifelt werden kann.

Die Elektrolyse von Acetylensalzen gleicht völlig derjenigen von Wasser unterhalb 1·67 Volt; die Beobachtung des Eintrittes der Elektrolyse ist aber im ersteren Falle dadurch

[1] Zeitschrift für Elektrochemie, II, S. 541.

erleichtert, dass eine feste, unlösliche Substanz, nicht ein lösliches, oxydierbares Gas abgeschieden wird.

Es liegen in der Literatur zahlreiche Abhandlungen vor, in welchen eine elektrolytische Abscheidung von Kohlenstoff[1] oder kohlenstoffreichen Producten ungewisser Zusammensetzung und Provenienz beschrieben wird.[2] Die erhaltenen »Kohleniederschläge« erfolgten sämmtlich auf der Kathode und waren niemals frei von Wasserstoff. Ferner finden sich einige Mittheilungen über Bildung kohlenstoffreicher harzartiger Producte innerhalb der Lösung. Eine Abscheidung von Kohlenstoff auf der Anode ist, so weit mir bekannt, noch nicht beschrieben worden.

Auch dürfte hier zum erstenmale die Existenz bestimmter wohldefinierter Kohlenstoffionen nachgewiesen worden sein. Dieselben sind Anionen, wenn sie auch kraft der Mittelstellung des Kohlenstoffes, mit stärker negativen Ionen gepaart, zur Kathode wandern könnten (elektrolytische Dissociation und Existenzfähigkeit der betreffenden Producte vorausgesetzt).

Es war nahegelegt, zu versuchen, ob bei der Entladung von $\bar{C}\equiv C\mathit{R}$-Ionen nicht Diacetylenverbindungen zu erhalten wären. Der Zersetzungspunkt dieser Ionen der ersten Dissociationsstufe muss aus Analogiegründen höher liegen wie derjenige der $\bar{C}\equiv\bar{C}$-Ionen.

Er konnte aber nicht sicher bestimmt werden, wahrscheinlich weil er durch die viel kräftigeren Knicke, die bei höherem Potentiale auftreten, vollständig verdeckt wird.

Aus diesem Grunde ist es unzweckmäßig, in wässerigen Lösungen zu arbeiten; aber auch ein Versuch in Aceton wurde durch die allzugeringe Leitung vereitelt, so dass bisher in dieser Richtung kein Resultat zu verzeichnen ist.

[1] Coehn, Zeitschrift für Elektrochemie, II, 541, 616.

[2] v. Babo, Journal für prakt. Chemie, 72, S. 75; Mendelejeff, Grundlagen der Chemie, S. 377. Bezüglich der einschlägigen Literatur siehe auch Vogel, Zeitschrift für Elektrochemie, II, 581; Coehn, ibid. II, 616.

Über Derivate der Nitrophtalsäuren

von

Heinrich Seidel und **J. C. Bittner.**

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. Technologischen Gewerbemuseums in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1902.)

I. Theoretischer Theil.

Bei der Wichtigkeit, welche die Phtalsäure durch die Einfachheit ihrer Darstellung nunmehr erlangt hat, erschien es uns von Interesse, einige neue Derivate dieser Säure darzustellen und zu untersuchen.

Wir giengen von den beiden Nitrophtalsäuren[1] aus, welche analog dem Verfahren von Kuhara[2] in die Imide übergeführt wurden. Die Imide wurden nun der Hofmann'schen Reaction unterworfen, nach welcher theoretisch vier isomere Nitroanthranilsäuren erwartet werden können:

Aus dem α-Nitrophtalimid die Säuren $(C_6H_3(NH_2)COOH)(NO_2)$ (1:2:3) und (1:2:6), aus dem β-Nitrophtalimid die Säuren $C_6H_3(NH_2.COOH.NO_2)$ (1:2:4) und (1:2:5).

Die beiden Säuren (1:2:6)[3] und (1:2:4)[4] sind bereits bekannt und auf anderen Wegen dargestellt worden.

Das α-Nitrophtalimid lieferte nur eine der beiden möglichen Isomeren, nämlich (1:2:3), eine bisher nicht bekannt gewesene Säure; aus dem β-Nitrophtalimide wurden die beiden möglichen

---

[1] v. Miller, Annalen, 208, S. 294.

[2] Beilstein, II, S. 1798.

[3] Beilstein, II, S. 1281; Hübner, Annalen, 195, S. 37.

[4] Beilstein, II, S. 1282; Hübner, Annalen, 195, S. 21.



Isomeren erhalten, die bereits bekannte (1 : 2 : 4) und die neue (1:2:5).

Die Constitution der aus dem α-Imid gewonnenen einzigen Säure (1: 2 :3) ließ sich auf folgende Weise feststellen:

1. Die mehrmals umkrystallisierte Substanz (F. P. 184°) wich in ihren Eigenschaften von der bereits beschriebenen anderen möglichen Isomeren ab.

2. Aus der Rohsäure durfte sich nach der Victor Meyer-schen Esterregel nur die ebenfalls mögliche Isomere (1 : 2 : 6) verestern lassen, während die andere bei Anwendung von Alkohol und Chlorwasserstoff keinen Ester geben darf. Bei der Untersuchung ergab sich die vollständige Abwesenheit eines Esters. Das in Soda fast vollkommen lösliche Product ist daher die Säure (1 : 2 : 3).

Der geringe in Soda unlösliche Theil erwies sich als *m*-Nitranilin, durch die leichte Abspaltbarkeit von Kohlensäure aus der Carboxylgruppe der Säure (1 : 2 : 3) durch die Gegenwart von Chlorwasserstoff entstanden.

Durch das Fehlen der Isomeren (1 : 2 : 6) würde sich die Constitution der neuen Säure (1 : 2 : 3) von selbst ergeben.

3. Beim Erhitzen unter Druck mit Schwefelsäure 1 : 1 entsteht nur *m*-Nitroanilin.

4. Beim Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung in schwefelsaurer Lösung bildet sich nur *m*-Nitrophenol.

5. Nach dem Reducieren des Productes wurde nur eine unzweifelhafte *m*-Phenylendiaminreaction erhalten, ein Bismarckbraun, in Alkalien wegen der Anwesenheit der Carboxylgruppe löslich. Eine *o*-Phenylendiaminreaction, die der Säure (1 : 2 : 6) entsprechen würde, war in dem Reductionsproduct nicht zu beobachten.[1]

Dass aus dem β-Imid beide möglichen Isomeren erhalten werden, wurde wie folgt festgestellt:

1. Das Rohproduct der Hofmann'schen Reaction wurde reduciert. Das Redactionsproduct gab sowohl eine scharfe

[1] In einer eben erschienenen Publication (vorl. Mittheilung von R. Kahn, Berl. Ber., 35, S. 471) wird mitgetheilt, dass auch die bekannte Säure vom F. P. 204° in kleinen Mengen aus dem α-Imid entstehe.



m-Phenylendiaminreaction durch Diazotierung, wobei sich ein alkalilösliches Bismarckbraun bildete. Das gleichzeitige Vorkommen von (1:2:5) wurde durch zwei scharfe *p*-Phenylendiaminreactionen nachgewiesen; Eisenchlorid färbt die Lösung über grün nach violett, bei der gemeinsamen Oxydation mit Anilin trat Indaminbildung auf.

2. Diese vorläufig orientierenden Reactionen wurden in den durch Xylol getrennten reinen Producten wiedergefunden. Die in Xylol unlösliche, in weit kleinerer Menge als die lösliche erhaltene Säure erwies sich in ihren Eigenschaften als identisch mit der bereits bekannten Säure (1:2:5). Nur im F. P. 280°, der von uns bei Producten verschiedener Darstellungen immer wieder gleich gefunden wurde, zeigte sich eine Differenz, da die Literaturangabe 263°[1] C. ist. Indessen konnten wir auch die Identität einzelner Derivate unserer Säure mit Derivaten der Säure von der mit F. P. 263° angegebenen Säure constatieren. So wurde durch Diazotieren und Verkochen aus der Säure F. P. 280° eine Nitrosalicylsäure gewonnen, welche in Reactionen, Schmelzpunkt, Aussehen und Eigenschaften mit per *p*-Nitrosalicylsäure[2] übereinstimmt.

Da nach der Literaturangabe besagte Aminonitrocarbonsäure (F. P. 263° C.) aus der von uns aus der F. P. 280° dargestellten Nitrosalicylsäure dargestellt wurde, so ist wohl trotz der Schmelzpunktsdifferenz, die bei so hohen Schmelztemperaturen nicht sehr auffällig ist, die in Xylol unlösliche Säure aus β-Imid in der von uns angegebenen Constitution (1:2:5) bestätigt.

3. Ein anderes Derivat, das wir mit dem in der Literatur[3] beschriebenen analogen Körper identificierten, ist der Äthylester. Für denselben sind angegeben F. P. 145° C. und 148° C.; wir fanden ihn zu 146° C.

4. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure resultierte nach Entfernung des Zinnchlorürs eine farblose Lösung, welche scharf die Reactionen eines *p*-Phenylendiaminderivates gab;

---

[1] Hübner, Annalen, 195, S. 37.

[2] Beilstein, II, S. 1508; Hübner, Annalen, 195, S. 11; 210, S. 344.

[3] Beilstein, II, S. 1284; Kaiser, Berl. Ber., 18, S. 2948.



eine auf Verunreinigung mit einem *m*-Phenylendiaminderivat deutende Reaction mit salpetriger Säure entstand nicht.

Danach war also das unreducierte Product vom F. P. 280° reine Säure (1:2:5).

5. Die in Xylol lösliche Nitroaminocarbonsäure aus β-Imid könnte schon aus dem Constitutionsbeweise für ihre isomere, aus β-Imid enstehende Säure mit Sicherheit als die Säure (1:2:4) bezeichnet werden.

6. Eine Partie der in Xylol löslichen Säure, aus verdünntem Alkohol mehreremale umkrystallisiert, wurde der Reduction mit Zinn und Salzsäure unterworfen. Nach Entfernung des Zinns wurde eine zweifellose *m*-Phenylendiaminreaction beobachtet: die Diazotierung ergab ein alkalilösliches Bismarckbraun. Beim Eindampfen in der stark salzsauren Lösung spaltete sich eine Carboxylgruppe, respective Kohlensäure ab; der Trockenrückstand erwies sich als salzsaures *m*-Phenylendiamin. Eine *p*-Phenylendiaminreaction gab weder die stark salzsaure Lösung nach dem Versetzen mit essigsaurem Natron, noch die Lösung des Rückstandes.

Aus den 3-Aminonitrocarbonsäuren wurden verschiedene Salze und Derivate dargestellt, die im experimentellen Theile behandelt werden.

II. Experimenteller Theil.

Darstellung und Trennung der Nitrophtalsäuren.

Die ersten Versuche wurden nach dem Verfahren v. Miller's angestellt. Allein es zeigte sich, dass — offenbar durch den großen Überschuss an Salpetersäure — ein Theil der Phtalsäure in Pikrinsäure übergeführt wird, welche eben die in dem citierten Verfahren angegebene Esterificierung nöthig macht. Wir arbeiteten daher mit der theoretischen Menge Salpetersäure und trennten die beiden Isomeren durch die bereits bekannte Löslichkeitsverschiedenheit derselben.

100 *g* Phtalsäureanhydrid wurden in 300 *g* schwach rauchender Schwefelsäure (von 82 $^0/_0$ Gesammt-Schwefelsäureanhydrid) unter gelindem Erwärmen gelöst; hierauf wurde die Lösung auf circa 25° C. abkühlen gelassen. Sodann wurde die

Mischsäure (Mischung von Schwefelsäure 66° Bé. und Salpetersäure von 1·53 spec. Gew. mit einem Gehalte von genau 40% HNO_3) in theoretischer Menge zufließen gelassen, wobei durch äußere Eiskühlung bewirkt wurde, dass die Temperatur im Becherglase nicht über 40° C. stieg. Sodann wurde mit kleiner Flamme innerhalb 2 bis 3 Stunden unter lebhaftem Rühren mit einem Rührwerk die Temperatur auf circa 80° gesteigert und wieder auf 30° C. erkalten gelassen. Wir hatten beobachtet, dass ohne gutes Rühren und zu rasches Erwärmen von circa 70° an die Temperatur sehr rasch auf 140° C. steigt, und zwar unter stürmischer Reaction, weshalb wir die oben erwähnten Vorsichtsmaßregeln anwendeten.

Nach dem Erkalten der Mischung wurde auf Eis gegossen. Durch eine Versuchsreihe wurde jene Menge des Eises festgestellt, die nothwendig ist, um nach 24stündigem Stehen die β-Nitrophtalsäure in Lösung zu behalten, während die α-Nitrophtalsäure ausfällt. Die Menge des nöthigen Eises richtet sich nach der Menge der vorhandenen Schwefelsäure. So wurden für die Mengen von 100 *g* Phtalsäureanhydrid, 300 *g* schwach rauchende Schwefelsäure und die theoretische Menge Salpetersäure (von 67% HNO_3), also 63 *g*, ohne letztere als Mischsäure anzuwenden, 1200 *g* Eis als die richtige Menge festgestellt. Bei dieser Verdünnung ließ sich die α-Nitrophtalsäure über ein gutes Papierfilter absaugen; sie wurde mit concentrierter Natriumchloridlösung zur Entfernung der Schwefelsäure mehreremale vorsichtig gedeckt.

Bei den Versuchsreihen wurde die α-Säure nach der Höhe des Schmelzpunktes beurtheilt. Die Lösung der β-Säure wurde nun so lange auf dem lebhaft siedenden Wasserbade eingedampft, bis zwei Wägungen der Schale sammt Inhalt keine Gewichtsdifferenz mehr zeigen. Nachdem dieser Punkt erreicht ist, wird erkalten gelassen, wobei die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Derselbe wird über Asbest abgesaugt; das Filtrat muss über 40° Bé. zeigen. Die abgesaugte Masse wird wie bei α-Nitrosäure gedeckt.

Zur Vertreibung der Salzsäure werden die getrennten Nitrosäuren langsam getrocknet; in trockenem Zustande sind sie fast weiß und zeigen nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisieren

aus Eisessig richtige Schmelzpunkte. Die Prüfung mit Cyankalium ergab in keinem Falle die bekannte Reaction auf Pikrinsäure.

Die Gesammtrohausbeute beträgt mehr als 90%, bis 98% der Theorie, wovon circa ein Viertel der Gesammtmenge auf die α-Säure entfällt.

Nitrophtalimide.

Die getrockneten Nitrophtalsäuren können ohne Umkrystallisieren zur Darstellung ihrer Imide verwendet werden. Sie werden zunächst pulverisiert und dann in Glasgefäßen (Kolben mit Zu- und Ableitungsrohr oder tubulierten Retorten) im Ölbade erhitzt, α-Säure auf circa 220°, β-Säure auf circa 170°. Sobald man nun trockenes Ammoniakgas einleitet, beginnt die Masse zu schmelzen und geräth, da sie in ziemlich dünnflüssigem Zustande ist, in lebhafte Bewegung. Durch eine Erhöhung der Temperatur um 10 bis 20° C. befördert man die Reaction, die sich unter Wasserdampfentwickelung vollzieht.

Das Ende der Reaction ist daran zu erkennen, dass sich die Oberfläche glättet und kein Wasserdampf mehr entweicht. In diesem Stadium sublimiert bereits das gebildete Imid in das Ableitungsrohr. Die dünnflüssige Schmelze wird in eine Schale gegossen, wo sie rasch zu einer gelblichen, krystallinischen Masse erstarrt. Ist die Reaction nicht vollständig zu Ende gewesen, so erhält man keine Krystalle, sondern einen zähen Sirup. Die Masse muss dann nochmals mit Ammoniakgas erhitzt werden.

Die Nitroimide lassen sich durch Aceton sehr gut reinigen. Man löst gepulvertes, feingesiebtes Imid in siedendem Aceton auf, filtriert und verdünnt das Filtrat mit warmem Wasser. Das α-Imid krystallisiert in gelblichweißen Nadeln vom F. P. 216°, das β-Imid in gelblich schimmernden Blättchen vom F. P. 202° C. Beide Imide lassen sich leicht sublimieren; das Sublimat ist stets etwas lebhafter gegen gelb zu gefärbt. Die Imide lösen sich nicht in kaltem Wasser, schwer in heißem Wasser; sie sind löslich in Alkalien, Alkohol, Eisessig und Aceton.

α-Nitrophtalimid F.P. 216° C., $C_5H_3NO_2(CO)_2HN$, CO:CO:NO_2 = 1:2:3:

1. 0·1535 *g* Substanz gaben 0·2821 *g* CO_2 und 0·0314 *g* H_2O.
2. 0·1842 *g* Substanz gaben 24 *cm*³ N bei 19° und 746 *mm* (1 *cm*³ = 1·128 *mg*).

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_4N_2O_4$	Gefunden
C..........	50·00	50·12
H	2·09	2·26
N	14·58	14·67

β-Nitrophtalimid, F. P. 202° C., $C_6H_3(NO_2)(CO)_2NH$, CO: CO: NO_2 = 1:2:4:

1. 0·1460 *g* Substanz gaben 0·2663 *g* CO_2 und 0·039 *g* H_2O.
2. 0·1735 *g* Substanz gaben 23·6 *cm*³ N bei 29° und 756 *mm* (1 *cm*³ = 1·0868 *mg*).
3. 0·127 *g* Substanz gaben 17 *cm*³ N bei 20° und 741 *mm* (1 *cm*³ = 1·1148 *mg*).

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_4N_2O_4$	Gefunden	
		I	II
C........	50·00	49·75	—
H........	2·09	2·43	—
N........	14·58	14·77	14·92

Darstellung der Nitroaminocarbonsäuren.

I. α-Nitroanthranilsäure.

Unter dieser Bezeichnung verstehen wir die Säure, die aus dem α-Imid erhalten wird (NH_2 : COOH : NO_2 = 1 : 2 : 3).

½ Molecül (96 *g*) α-Nitrophtalimid wurde auf das feinste pulverisiert und das Pulver durch ein engmaschiges Sieb passiert. Dieses Pulver wurde nun in eine Mischung von 400 *cm*³ Natronlauge (30° Bé.) und 300 *g* Eis in kleinen Portionen unter lebhaftem Rühren mit einer Turbine eingetragen und so lange gerührt, bis eine klare, gelbliche Lösung entsteht. Nun wurde eine kleine Probe der Lösung herausgenommen, um zu untersuchen, ob das Imid bereits in die

Nitrophtalaminsäure, respective in deren Natriumsalz vollkommen umgelagert sei.

In der Regel war in der Lösung anfangs noch das Natriumnitrophtalimid nachzuweisen, denn die mit der vierfachen Menge Wasser verdünnte Probe gab mit Salzsäure sofort einen dichten Niederschlag von α-Imid. Man muss nun so lange rühren, bis eine in derselben Weise genommene und verdünnte Probe, mit Salzsäure versetzt, eine kurze Zeit klar bleibt und erst nach einigem Stehen einen lockeren krystallinischen Niederschlag ausscheidet. Dann ist der Punkt erreicht, wo alles Nitrophtalimid in nitrophtalaminsaures Natron übergegangen ist, was zum Gelingen der Reaction unbedingt nöthig ist. Dieser Punkt wird gewöhnlich nach einstündigem Rühren erreicht.

Mittlerweile war folgende Mischung vorbereitet worden: 100 *g* feinst pulverisierter Chlorkalk von 35·5% wirksamem Chlor wurde mit 200 cm^3 Natronlauge von 30° Bé. und 500 *g* Eiswasser auf das innigste verrührt, bis keine Klümpchen mehr vorhanden waren. Der homogene dünne Brei wurde nun in dünnem Strahle in die Lösung des nitrophtalaminsauren Natrons, welche fortgesetzt lebhaft gerührt wird, einfließen gelassen.

Im Verlaufe weiteren einstündigen Rührens geht die anfangs graugelbe Farbe der Mischung in citronengelb über, worauf man sich überzeugt, ob noch viel oder nur mehr wenig Chlor nachweisbar ist. Diese Prüfung wird auf bekannte Weise durchgeführt und von 5 zu 5 Minuten wiederholt. Wenn die Reaction auf Chlor verschwunden oder nur mehr schwach ist, unterbricht man das Rühren und füllt die Mischung in eine geräumige Schale.

Nun wird erst am Wasserbade angewärmt, schließlich mit Bunsenbrenner langsam auf 100° C. gebracht und die nun orangegelb gewordene Mischung noch heiß abgesaugt. Der abfiltrierte kohlensaure Kalk wird mit wenig siedendem Wasser mehreremale gedeckt. Das Filtrat muss gewöhnlich etwas eingeengt werden, da die α-Nitroanthranilsäure die am leichtesten lösliche Säure unter den drei Isomeren ist.

Nach dem Erkalten wird unter Umrühren mit concentrierter Salzsäure versetzt, bis eben die blaue Congoreaction nachweisbar ist. Dadurch fällt die α-Nitroanthranilsäure als ein braun-

gelbes, sandiges Pulver aus. Dasselbe lässt sich aus verdünntem Alkohol sehr gut umkrystallisieren, wobei man die reine Säure als ein sandiges, lebhaft ockergelbes, deutlich krystallinisches Präparat erhält.[1] Es ist verhältnismäßig leicht löslich, hat einen schwach süßen Geschmack und die Eigenschaft, leicht Kohlensäure abzuspalten. Die Ausbeute an Rohsäure war gewöhnlich 80% der Theorie.

II. β-Nitroanthranilsäuren.

Im wesentlichen gilt diese Beschreibung obigen Verfahrens auch für die Umlagerung des β-Imids. Nur braucht das alkalische Filtrat nach der Entfernung des Kalkes nie eingeengt zu werden, weil die beiden β-Säuren in Wasser so gut wie unlöslich sind.

Hier sei noch einmal darauf aufmerksam gemacht, welches die Bedingungen für eine gute Ausbeute an Umlagerungsproduct sind.

Der Punkt, an dem alles Nitrophtalimid in nitrophtalaminsaures Natron übergegangen ist, muss genau festgehalten werden, da sonst in der alkalischen Lösung leicht Ammoniak abgespalten wird. Das Chlorkalkgemisch muss vollkommen homogen sein, es dürfen keine Klümpchen vorkommen, die als localer Chlorüberschuss schädlich wirken würden. Außerdem darf mit dem Erhitzen des Gemisches nur begonnen werden, wenn die Chlorreaction schon sehr schwach ist. Sonst würde die Ausbeute einerseits dadurch vermindert, dass die Reaction nicht vollständig stattgefunden hat, anderseits dadurch, dass noch vorhandenes Chlor bereits gebildetes Umlagerungsproduct zerstört.

An Ausbeute wurden gewöhnlich circa 90% der theoretischen Menge des Gemisches erhalten.

Das Gemisch aus den beiden Isomeren 1:2:4 und 1:2:5 (NH_2 : COOH : NO_2) wurde nach dem Trocknen entweder mit Xylol gründlich ausgekocht, bis nichts mehr in

[1] Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle aus Xylol eisblumenartig gefiedert, die aus sehr verdünntem Alkohol in derben Nadeln. Beide zeigen denselben F. P. 183 bis 184° unter Zersetzung.



Lösung gieng und ein hellgelber Rückstand blieb, dessen Farbe aber häufig durch Verunreinigungen zu einem Ockergelb verändert war, oder mit Äther im Soxlethapparate bis zu demselben Punkte extrahiert. Ist der Rückstand ockergelb, so genügt einmaliges Umkrystallitieren aus verdünntem Alkohol, aus welchem verfilzte, lange, citronengelbe Nadeln auskrystallisieren, um zu erkennen, ob die Trennung bereits vollständig ist.

Die Xylol- oder Ätherlösung wird einer Destillation unterworfen. Der Rückstand stellt ein ockergelbes Pulver dar, welches in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem sehr schwer löslich ist. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol entstehen Krystalle, die einen ziemlich intensiven süßen Geschmack besitzen.

Die Menge an xylollöslicher Säure beträgt 80% der Gesammtausbeute, der unlösliche Rest 15 bis 20%.

Der unlösliche Rückstand wird mit verdünntem Alkohol, wie oben beschrieben, umkrystallisiert.

Die citronengelben, seidenglänzenden Nadeln sind in Wasser so gut wie unlöslich und haben keinen süßen Geschmack.

Nach den erbrachten Constitutionsbeweisen kommt der xylollöslichen Säure die Formel $NH_2:COOH:NO_2 = 1:2:5$, der xylolunlöslichen die Formel $1:2:4$ zu. Wir wollen erstere βm-Nitroanthranilsäure, letztere die βp-Nitroanthranilsäure nennen.

Analysenresultate der 3-Nitroantranilsäuren.

I. α-Nitroanthranilsäure:

0·2038 *g* Substanz gaben 0·3428 *g* CO_2 und 0·0627 *g* H_2O.
0·1610 *g* Substanz gaben 23·6 *cm*³ N bei 32° C. und 747 *mm* (1 *cm*³ N = 1·0545 *mg*).

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	46·15	45·92
H	3·29	3·42
N	15·38	15·45

2. β*m*-Nitroanthranilsäure:

0·1304 *g* Substanz gaben 0·2198 *g* CO_2 und 0·0402 *g* H_2O.
0·1436 *g* Substanz gaben 20 *cm*³ N bei 18° C. und 743 *mm*.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	46·15	45·98
H	3·29	3·42
N	15·38	15·72

3. β*p*-Nitroanthranilsäure:

0·1628 *g* Substanz gaben 23·5 *cm*³ N bei 30° und 746 *mm* (1 *cm*³ = 1·065 *mg*).

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N	15·38	15·37

Salze der Nitroanthranilsäuren.

I. α-Nitroanthranilsäure.

1. Circa 5 *g* der Säure wurden in 95procentigem Alkohol heiß gelöst und mit Sodalösung neutralisiert. Das Natronsalz krystallisiert beim Erkalten aus und wird bei nochmaligem Umkrystallisieren in Krystallen von tief orangerother Farbe erhalten. Die Analyse dieses Salzes wurde in bekannter Weise durch Bestimmung des Natrongehaltes als Sulfat durchgeführt.

0·3652 *g* Natronsalz ergaben 0·1301 *g* Na_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Na	11·27	11·55

2. Titration der Säure selbst:

0·1969 *g* Säure in wässeriger Lösung verbrauchten 11·0 *cm*³ $^1/_{10}$ normaler Natronlauge.

1 *cm*³ $^1/_{10}$ normaler NaOH = 0·00555 *g* KOH.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
KOH	30·77	31·00

3. Titration des salzsauren Salzes. Nach der Lösung der Säure in mäßig verdünnter Salzsäure krystallisiert aus der Lösung nur wieder freie aus; aus concentrierter Salzsäure erhält man das salzsaure Salz in langen, fast farblosen Nadeln, aber nur in geringer Ausbeute. Die Nadeln wurden über Asbest abgesaugt, auf dem Thonteller abgepresst und daselbst mit Äther gewaschen. Die Krystalle dissociieren schon auf Zusatz eines Tropfens Wasser in Salzsäure und freie α-Nitroanthranilsäure unter Auftreten der charakteristischen Gelbfärbung.

0·2166 *g* salzsaures Salz verbrauchten 20·4 cm^3 $^1/_{10}$normaler Natronlauge, die 0·112 *g* KOH entsprechen.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
KOH	51·26	51·70

II. β*m*-Nitroanthranilsäure.

1. Das Natriumsalz wurde ebenso dargestellt wie bei der α-Säure. Nach der Reinigung stellt es rothorangefarbene Krystalle dar, die ziemlich leicht in Wasser löslich sind. Es wurde davon eine Natronbestimmung durchgeführt.

a) 0·3163 *g* Natronsalz gaben 0·1113 *g* Na_2SO_4.
b) 0·3421 *g* Natronsalz gaben 0·1188 *g* Na_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden	
		a	*b*
Na_2O	15·19	15·36	15·16

2. Titration der freien Säure. 0·1953 *g* Säure in circa 500 cm^3 Wasser mit $^1/_{10}$normaler Natronlauge titriert. Verbrauch an $^1/_{10}$normaler Natronlauge 10·9 cm^3; 1 cm^3 $^1/_{10}$normaler NaOH = 0·00555 *g* KOH.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
KOH	30·77	30·97

3. Salzsaures Salz der β*m*-Säure. Die freie Säure wurde in wenig warmer concentrierter Salzsäure gelöst. Beim

Erkalten krystallisierte ein Theil des Salzes in feinen, schimmernden, länglichen Blättchen aus, die über Asbest abgesaugt wurden; dann wurde auf dem Thonteller abgepresst und daselbst mit tropfenweise zugefügtem Äther gewaschen. Dieses Salz ist nahezu farblos. Es dissociiert schon beim Trocknen, beim Liegen an der Luft und durch zugefügte Spuren von Wasser. Auffallenderweise ist das Dissociationsproduct, das zuerst entsteht, viel röther als die freie Säure. Beim Versetzen mit mehr Wasser wird jedoch die orangegelbe freie Säure ausgeschieden. Wegen der Schwierigkeit, ein analysenreines Salz zu gewinnen, wurde von einer Analyse abgesehen.

Versuche über α_1-Nitroanthranilsäure.

Bei den meisten Versuchen, neue Derivate dieser Säure herzustellen, war das Resultat negativ. Dass sie sich nicht mit Alkohol und Salzsäure würde esterificieren lassen, war nach der V. Meyer'schen Esterregel vorauszusehen. Eine andere charakteristische Eigenschaft ist die leichte Abspaltbarkeit der Carboxylgruppe, respective der Kohlensäure durch Mineralsäuren. Jedenfalls scheint diese Eigenschaft mit dem negativen Charakter der Nitrogruppe in Zusammenhang zu stehen, die sich in Orthostellung zur Carboxylgruppe befindet. Dass die Nitrogruppe in Orthostellung einen Einfluss hat, sieht man daraus, dass die beiden Isomeren, in welchen die Nitrogruppe in Meta-, respective in Parastellung zur Carboxylgruppe steht, eine außerordentlich große Beständigkeit der letzteren zeigen. Die Wirkung der negativen Gruppen tritt noch schärfer hervor, wenn die Aminogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt ist: eine Nitrosalicylsäure $OH:COOH:NO_2 = 1:2:3$ ließ sich überhaupt nicht darstellen. Anderseits zeigen die beiden negativen Gruppen COOH und NO_2 eine die Basicität der Aminogruppe schwächende Wirkung, da es nicht gelang, die α-Säure in analysenreine Derivate durch Condensation mit Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid oder Chloressigsäure überzuführen.

Abspaltung der Carboxylgruppe.

Nachdem uns die leichtere Löslichkeit der α-Säure bekannt geworden war, versuchten wir gelegentlich einer Material-

darstellung ein verdünnteres Filtrat (nach Abfiltrieren der Rohsäure) durch Einengen zu verwerten. Allein bei der Concentration fiel keineswegs irgend ein Niederschlag, sondern erst nach dem Neutralisieren fiel ein Niederschlag, der, abfiltriert, in Natronlauge und in Soda unlöslich war. Beim Umkrystallisieren wurden lebhaft gelbe Nadeln erhalten, die den Schmelzpunkt 112° C. zeigten. Dieser kommt dem *m*-Nitranilin zu, es hatte sich also die Carboxylgruppe abgespalten.

Beim Nachweise, dass aus α-Imid nur die noch nicht bekannte Säure $NH_2 : COOH : NO_2 = 1 : 2 : 3$ entsteht und nicht nebenbei noch die bekannte Säure 1:2:6, wurde mit 10 *g* Rohsäure ein Esterificationsversuch vorgenommen. Das alkoholisch-salzsaure Gemisch wurde mit Wasser verdünnt, mit Soda alkalisch gemacht, wobei ein großer Theil in Lösung gieng. Dieser Theil wurde regeneriert und wog 8·5 *g*. Nach einmaligem Umkrystallisieren zeigte die Substanz den F. P. 184°, war also unangegriffene α-Nitroanthranilsäure 1:2:3.

Vorher war die alkalische Lösung ausgeäthert worden; der Ätherrückstand wog 1 *g*. Derselbe stellte gelbe Nadeln vom F. P. 113° C. vor. Er konnte nun entweder *m*-Nitroanilin oder der Äthylester der Nitroanthranilsäure 1:2:6 sein, da dessen Schmelzpunkt bereits mit 109° C.[1] bekannt ist, während für *m*-Nitroanilin die Schmelzpunkte 109·9° und 114°[2] angegeben sind.

Zur Entscheidung, ob der Ester oder *m*-Nitroanilin vorliege, wurde ein halbes Gramm der Substanz mit 20 cm^3 circa $^1/_2$normaler alkoholischer Kalilauge $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und gleichzeitig eine blinde Probe mitgemacht. Der Verbrauch an $^1/_2$normaler Salzsäure betrug bei beiden Proben 16·2 cm^3. Daher war also kein Ester vorhanden.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0·1896 *g* gaben 36·5 cm^3 N bei 30° und 747 *mm* (1 cm^3 N = 1·0665 *g* N).

---

[1] Beilstein, II, S. 1281; Hübner, Annalen, 195, S. 37.

[2] Beilstein, II, S. 318, Körner; Hübner, Annalen, 208, S. 298.

In 100 Theilen:

	Berechnet für Nitroanilin	Gefunden
N	20·31	20·53

Beim Erhitzen der α-Nitroanthranilsäure mit Schwefelsäure 1:1 bei 120° im Rohr konnte die Kohlensäure sogar quantitativ abgespalten werden. Das Zersetzungsproduct wurde als *m*-Nitroanilin identificiert; die β*m*-Nitroanthranilsäure spaltet unter gleichen Verhältnissen keine Kohlensäure ab.

Bei den Versuchen, die α-Nitroanthranilsäure durch Diazotieren und Verkochen in die entsprechende Nitrosalicylsäure zu verwandeln, wurde niemals das gewünschte Resultat erhalten. Die Diazoverbindung selbst ist leicht löslich; beim Verkochen in salzsaurer, schwefelsaurer, essigsaurer, neutraler oder schwach sodaalkalischer, verdünnter oder concentrierter Lösung entstand stets ein Harz. Dasselbe erhielten wir sowohl beim langsamen Verkochen, als auch beim plötzlichen Zersetzen oder auf Zugabe von Kupferpulver oder Kupferoxydul.

Zur Erkennung des Harzes wurde eine schwach schwefelsaure Diazolösung in siedendes Wasser eintropfen gelassen und das Ganze eingedampft. Es wurde ein Öl erhalten, das in Äther aufgenommen wurde. Der Ätherrückstand erstarrte krystallinisch. Er ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und besitzt einen ausgesprochenen Phenolgeruch. Er wurde mit verdünnter Salzsäure 1:1 ausgekocht, in Äther aufgenommen, nachdem vom Unlöslichen abfiltriert worden war; nach dem Abdunsten blieb eine zähe Masse zurück, die auf dem Thonteller fest wurde. Ihr F. P. ist 91, ihr Siedepunkt bei gewöhnlichem Drucke 288° C. Das Destillat erstarrte sofort krystallinisch. Zum Vergleiche wurde nach den Angaben von Henriques[1] reines *m*-Nitranilin diazotiert und verkocht, und das *m*-Nitrophenol isoliert. Die Eigenschaften desselben stimmten mit den Literaturangaben und mit denjenigen, die wir bei dem aus dem Verkochungsproducte der diazotierten α-Nitroanthranilsäure erhaltenen Producte constatiert hatten.

[1] Beilstein, II, S. 681; Henriques, Annalen, 215, S. 323.

Reduction der α-Nitroanthranilsäure.

Die Reduction wurde mit Zinn und verdünnter Salzsäure in der Wärme vorgenommen, das Zinnchlorür mit Schwefelwasserstoff gefällt und die Lösung eingedampft. Bei großem Salzsäureüberschusse und rascher Eindampfung wird die Carboxylgruppe zum Theil oder gänzlich abgespalten, und man erhält im Abdampfrückstande stets salzsaures *m*-Phenylendiamin, eventuell gemischt mit salzsaurer *m*-Phenylendiamincarbonsäure. In der reducierten Lösung nach Abscheidung des Zinnsulfürs ist hingegen sicher nur die Carbonsäure enthalten, da das Diazotierproduct (dem Bismarckbraun sehr ähnlich) vollkommen in Alkalien löslich und daraus durch Säuren fällbar ist.

Arbeitet man sehr vorsichtig, so dass man möglichst wenig Salzsäure im Filtrate nach Zinnsulfür hat und die Lösung unter stark vermindertem Druck und bei mäßiger Temperatur eindampft, so erhält man in glänzenden Nadeln das farblose salzsaure Salz der *m*-Phenylendiamincarbonsäure. Dasselbe färbt sich unter dem Einflusse von Licht und Luft nach und nach grauviolett. Es ist in Alkohol löslich und fällbar durch Äther.

0·2042 *g* Substanz gaben 23·8 cm^3 N bei 29° und 756 *mm* (1 cm^3 N = 1·086 *mg* N).

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_3COOH(NH_2HCl)_2$	Gefunden
N........	12·44	12·66

Versuche über β*m*-Nitroanthranilsäure.

Darstellung des Äthylesters. Derselbe wurde auf bekannte Weise (mit Äthylalkohol, trockenem Chlorwasserstoffgas erhitzen) dargestellt. Beim Verdünnen mit Wasser entstand ein massiger, flockiger, gelbbrauner Niederschlag, der abgesaugt wurde. Er ist in Sodalösung vollkommen unlöslich. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, erscheint er als eidottergelbe, zu Drusen vereinigte Nädelchen, die bei 91° C. schmelzen.

Die Substanz hat einen brennend süßen Geschmack. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei Gegenwart von Thierkohle zeigte der Ester einen F. P. von 89° C.

0·2958 *g* Substanz gaben 0·5562 *g* CO_2 und 0·1331 *g* H_2O.
0·2110 *g* Substanz gaben 27·8 cm^3 N bei 31° und 755 *mm* (1 cm^3 N = 1·0705 *mg* N).

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	51·43	51·28
H	4·76	4·99
N	13·33	13·47

Darstellung des Acetylproductes. β*m*-Säure wurde mit der vierfachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid fünf Minuten gekocht und sodann in kaltes Wasser gegossen, wo vollkommene Lösung eintrat. Beim längeren Stehen krystallisierte die Acetylverbindung in langen, schwach gelben Nadeln aus. Der F. P. der gereinigten Substanz ist 188° C.

0·1070 *g* Substanz gaben 0·1889 *g* CO_2 und 0·0355 *g* H_2O.
0·1659 *g* Substanz gaben 19·2 cm^3 N bei 26° und 753 *mm* (1 cm^3 N = 1·0995 *g* N).

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	48·21	48·15
H	3·57	3·69
N	12·50	12·72

Darstellung der β*m*-Nitrosalicylsäure.

10 *g* β*m*-Säure wurden in Soda gelöst und auf 1 *l* verdünnt; dann wurde die theoretische Menge Natriumnitrit, vermehrt um 1% Überschuss, zugesetzt, am Rührwerke gerührt und schließlich mit verdünnter Schwefelsäure langsam angesäuert. In der eisgekühlten Lösung wurde circa eine Stunde gerührt, bis ein Tropfen, auf Jodkaliumstärkekleisterpapier gebracht, nur mehr eine blassviolette Reaction hervorrief. Der Fortschritt

der Diazotierung ließ sich auch daran erkennen, dass allmähliche Lösung eintrat; die starke Verdünnung ist nöthig, um die schwer lösliche Diazoverbindung in Lösung zu erhalten. Die Verkochung wurde sehr vorsichtig vorgenommen; erst wurde eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, dann vier Stunden mit Benützung eines Rückflusskühlers auf dem Drahtnetze. Erst nach dieser Zeit war die Verkochung vollständig, da nun mit alkalischer β-Naphtollösung keine Kuppelung mehr auftrat. Nach dem Erkalten der Lösung schied sich die β*m*-Nitrosalicylsäure in Form eines krystallinischen röthlichgelben Pulvers aus.

Bei der Verarbeitung der Mutterlaugen wurde noch eine kleine Menge erhalten, so dass die Gesammtausbeute im besten Falle 90% betrug. Die β*m*-Nitrosalicylsäure wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und in breiten, stumpf orangegelben Nadeln erhalten; sie ist in Wasser schwer löslich, schmeckt bitter und gibt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung; sie ist in Ligroin unlöslich, löslich in Chloroform und Benzol und leicht löslich in Alkohol. Sie schmilzt bei 235°.

0·0841 *g* Substanz gaben 0·1411 *g* CO_2 und 0·0207 *g* H_2O.
0·1771 *g* Substanz gaben 12·8 cm^3 N bei 27° und 748 *mm*
1 cm^3 N = 1·086 *mg* N).

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	45·90	45·75
H	2·73	2·76
N	7·65	7·84

Darstellung der β*m*-Aminosalicylsäure.

10 *g* β*m*-Nitrosalicylsäure wurden mit Zinn und verdünnter Salzsäure in der Hitze reduciert, bis die Lösung fast farblos war. Das Zinnchlorür wurde wie gewöhnlich entfernt, die farblose Lösung zur Trockne eingedampft. Es wurde ein aus großen Nadeln bestehender Rückstand erhalten, der sich als aschefrei erwies. Derselbe wurde in Alkohol gelöst, mit Äther gefällt und diese Reinigung nochmals wiederholt. Man erhielt

nach dem Absaugen ein schwach hellbräunlich gefärbtes, krystallinisches Pulver, das das salzsaure Salz der β*m*-Aminosalicylsäure darstellt.

Bei einer Wiederholung des Reductionsversuches wurden die aus dem Abdampfrückstande verbleibenden Krystalle in wenig Wasser gelöst und mit gepulvertem Natriumacetat versetzt. Dadurch wurde die freie β*m*-Aminosalicylsäure gefällt; sie stellte nach dem Absaugen ein schwach röthlichbraunes, krystallinisches Pulver vor. Der F. P. der freien Säure liegt bei 220° C., wobei aber Zersetzung eintritt; sie ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich, wenig in Äther. Das salzsaure Salz, noch mehr aber die freie Säure sind ungemein leicht oxydierbar; schon durch längeren Luftzutritt verfärben sie sich bis zu einer dunkelbraunen Masse. Die β*m*-Aminosalicylsäure gibt in Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv dunkelviolette Färbung, wodurch sie sich schon in ungemein verdünnter Lösung kenntlich macht. Sie ist diazotierbar; ihre Azofarbstoffe ziehen auf Beizen. Beim Verkochen des Diazotierungsproductes wurde die Dioxybenzoesäure OH : COOH : OH = 1 : 2 : 5 in Lösung erhalten; sie war jedoch nicht in analysenreiner Form darstellbar, wenngleich ihre Reactionen in Lösung mit den in der Literatur angegebenen übereinstimmten.

Analyse der freien Säure ($C_6H_3OH, COOH : NH_2$):

0·0948 *g* Substanz gaben 0·1903 *g* CO_2 und 0·0406 *g* HO_2.
0·1597 *g* Substanz gaben 13·4 *cm*³ N bei 28° und 756 *mm* (1 *cm*³ N = 1·092 *mg* N).

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	54·90	54·74
H	4·57	4·75
N	9·15	9·16

Analyse des Chlorides:

0·1557 *g* Substanz gaben 0·1167 *g* Silberchlorid.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
HCl	19·26	19·06

Darstellung der β*m*-Phenylendiamincarbonsäure.

Die Verhältnisse sind hier ähnlich wie bei der Reduction der α-Nitroanthranilsäure. Die salzsaure Lösung des Reductionsproductes gibt beim Diazotieren einen Bismarckbraun ähnlichen Farbstoff, der in Alkalien löslich und durch Säure fällbar ist. Beim Eindampfen wird leicht die Carboxylgruppe abgespalten, und es gelingt nur, die Carboxylgruppe zu erhalten, wenn man die Vorsichtsmaßregeln gebraucht, die schon bei der α*m*-Phenylendiamincarbonsäure beschrieben sind. Die Carbonsäure (β*m*) ist in ihrem Aussehen und ihren Eigenschaften sehr ähnlich.

0·160 *g* Substanz ($C_6H_3COOH(NH_2HCl)_2$) gaben 18·3 cm^3 N bei 25° und 752 *mm* (1 cm^3 N = 1·103 *mg* N).

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N	12·44	12·62

Versuche über β*p*-Nitroanthranilsäure.

Die Salze, die wir aus der β*p*-Säure darstellten, stimmten in Aussehen und Eigenschaften mit den Literaturangaben überein; das Bleisalz war gelb, das salzsaure Salz fast farblose Nadeln.

Darstellung des Äthylesters. Derselbe wurde aus der β*p*-Säure auf bekannte Weise dargestellt. Beim Verdünnen der alkoholisch-salzsauren Lösung mit Wasser entsteht ein voluminöser Niederschlag von hellgelben Nadeln, die das salzsaure Salz des Esters darstellen. Beim Versetzen mit Sodalösung tritt Verfärbung ein in ein lebhafteres Gelb. Der Ester wurde umkrystallisiert; sein F. P. ist 146°.

0·1735 *g* Substanz gaben 21 cm^3 N bei 25° und 752 *mm* (1 cm^3 N = 1·103 *mg* N).

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N	13·33	13·35

Aus Analyse und Schmelzpunkt ergibt sich die Identität unseres Esters mit jenem, der in der Literatur[1] beschrieben ist. Derselbe wurde aus einer *p*-Nitroanthranilsäure hergestellt, die aus der entsprechenden Nitrosalicylsäure durch Ammoniak unter Druck[2] gewonnen wurde.

Darstellung der Acetylverbindung der β*p*-Säure.

Dieselbe war bereits bekannt.[3] Wir stellten sie analog der β*m*-Acetylnitroanthranilsäure dar. Die Acetylverbindung krystallisiert aus Wasser in Form schwachgelber, glasiger Krystalle, welche bei 214 bis 216° C. schmolzen. Die Verbindung ist relativ leicht verseifbar.

0·0998 *g* Acetylproduct gaben 0·1759 *g* CO_2 und 0·0339 *g* H_2O
0·1906 *g* Acetylproduct gaben 23 cm^3 N bei 34° und 746 *mm*
1 cm^3 N = 1·041 *mg* N.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	48·21	48·00
H	3·57	3·77
N	12·50	12·56

Darstellung der β*p*-Nitrosalicylsäure.

Dieselbe ist bereits bekannt,[4] durch Nitrierung von Salicylsäure dargestellt. Wir gewannen diese Nitrosalicylsäure durch ein der Darstellung der β*m*-Nitrosalicylsäure analoges Verfahren. Die Diazoverbindung ist schwer löslich und schwer zersetzlich. Nach der Umkochung fallen aus der erkalteten Lösung orangefarbene Nadeln, die beim Absaugen verfilzen. Der F. P. wurde übereinstimmend mit der Literaturangabe zu 228° C. gefunden. Eisenchlorid färbt die Lösung zu einem gelbstichigen Roth. Der Geschmack ist adstringierend.

[1] Beilstein, II, S. 1282; Thieme, Journal für prakt. Chemie (II), 43, 470.
[2] Hübner, Annalen, 195, S. 21; Grohmann, Berl. Ber., 24, S. 3810.
[3] Beilstein, II, S. 1508; Hübner.
[4] Rupe, Berl. Ber. 30, S. 1097.

0·0932 *g* Substanz gaben 6·8 cm^3 feuchten N bei 25° und 752 *mm* (1 cm^3 N = 1·103 *mg* N).

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N	7·65	8·04

Bei der Reduction der β*p*-Nitroanthranilsäure mit Zinn und Salzsäure in verdünnter Lösung wurde nach Entfernung der Zinnverbindung eine farblose Lösung erhalten, die folgende Reactionen eines *p*-Phenylendiaminderivates gab: Mit salzsaurem Anilin und Kaliumbichromat entstand eine intensive Indaminbildung; Eisenchlorid gab über grün eine intensiv dunkelviolette Färbung.

VIII. SITZUNG VOM 13. MÄRZ 1902.

Erschienen: Denkschriften, Band LXX (1901). — Sitzungsberichte, Bd. CX, Abth. IIa, Heft VIII und IX (October und November 1901).

Die von der kaiserlichen Akademie im Einverständnisse mit dem k. k. Eisenbahnministerium eingeleiteten Untersuchungen über die geologischen und Temperaturverhältnisse beim Baue der Alpentunnels haben begonnen; es sind hierüber die folgenden Berichte eingelangt:

Bergrath F. Teller hatte in der Zeit vom 15. bis 20. Jänner d. J. Gelegenheit, die geologischen Aufschlüsse an den beiden Angriffspunkten des Karawanken-Tunnels zu besichtigen und erstattete darüber einen eingehenden Bericht an die Tunnelcommission der kaiserlichen Akademie.

Dr. Franz Kossmat reiste am 15. December 1901 nach Feistritz in Krain ab, um die beim Bau des Wocheiner-Tunnels vorzunehmenden geologischen Beobachtungen mit den Ingenieuren der Bauleitung zu besprechen und die bisher erzielten Aufschlüsse zu besichtigen.

Herr Ingenieur Josef Wimmer in Wien übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Über die Mechanik im Menschen- und Thierkörper und deren physiologischen Einfluss auf die Entwickelung der Lebewesen«.

Herr Karl Worel in Graz übersendet eine Mittheilung über Photographie in natürlichen Farben auf Papier.

Prof. Emil Waelsch in Brünn übersendet folgende Mittheilung: »Binäranalyse zur Mechanik deformierbarer Körper«.

Das w. M. Prof. Guido Goldschmiedt übersendet eine im chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit von Dr. Hans Meyer: »Über α-Cyanpyridin«.

Das w. M. Hofrath Skraup in Graz legt drei im chemischen Institute der Universität Prag ausgeführte Untersuchungen vor:

1. »Über die Verseifungsgeschwindigkeit von Monnose- und Bioseacetaten«, von R. Kremann.
2. »Über das Allocinchonin«, von A. v. Pécsics.
3. »Zur Constitution des Allocinchonins«, von Zd. H. Skraup und R. Zwerger.

Das c. M. Prof. Dr. Hans Molisch übersendet eine im pflanzenphysiologischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag von Herrn stud. phil. Oswald Richter ausgeführte Arbeit unter dem Titel: »Untersuchungen über das Magnesium in seinen Beziehungen zur Pflanze«. I. Theil.

Das c. M. Dr. Emil von Marenzeller übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Südjapanische Anneliden«.

Das w. M. Director Friedrich Brauer legt eine am k. k. naturhistorischen Hofmuseum ausgeführte Arbeit des Custosadjuncten Dr. Rudolf Sturany vor, betitelt: »Beitrag zur Kenntnis der kleinasiatischen Molluskenfauna«.

Das w. M. Hofrath Lieben überreicht drei Arbeiten aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium:

I. »Studien über die Alkyläther der Phloroglucine. V. Über den Stellungsnachweis der Mono- und Dialkyläther des Methylphloroglucins«, von J. Herzig und K. Eisenstein.

II. »Studien über die Halogenderivate der Phloroglucine. III. Über die Zersetzung des Tribromphloroglucins«, von J. Herzig und H. Kaserer.

III. »Studien über die Halogenderivate der Phloroglucine. IV. Über Chlorderivate der Phloroglucinäther«, von H. Kaserer.

Das w. M. Prof. F. Becke legt eine Arbeit von Dr. J. A. Ippen: »Über einige Ganggesteine von Predazzo« vor.

Das w. M. Prof. Dr. Franz Exner legt eine Abhandlung des Dr. H. Mache: »Über die Verdampfungswärme und die Größe der Flüssigkeitsmolekel« vor.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Ministère de l'Instruction publique et des Beaux-Arts in Paris: Carte photographique du Ciel, Zone +1, feuilles 91, 96, 110, 111, 128; — Zone +3, feuilles 129, 167; — Zone +5, feuilles 138, 151, 172, 176; — Zone +7, feuilles 138, 172, 175, 179, 180; — Zone +16, feuilles 93, 94, 171; — Zone +22, feuilles 158, 164, 171.

Rosetti, Gaetano: La Scienza pratica, ossia la vera sorgente della Febbre, della Tubercolosi, del Tifo, ecc. Turin, 1899. 8°.

Über α-Cyanpyridin

von

Dr. **Hans Meyer.**

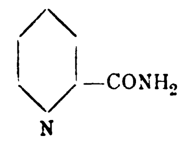
Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1902.)

Vor einigen Monaten habe ich über ein Verfahren berichtet,[1] welches die bequeme Darstellung von Säurechloriden der Pyridinreihe ermöglicht. Es wurde schon in derselben Studie die Absicht ausgesprochen, vermittelst dieser reactionsfähigen Körperclasse weitere, bisher unzugängliche Pyridinderivate aufzusuchen.

Den ersten Schritt in dieser Richtung bilden Versuche, die Nitrile des Pyridins zu gewinnen; ein Theil der in dieser Richtung erzielten Resultate soll im folgenden kurz wiedergegeben werden.

Darstellung von Picolinsäureamid.



Das Picolinsäureamid wurde zuerst von mir[2] durch Erhitzen von Picolinsäureäthylester mit alkoholischem Ammoniak in Einschmelzröhren dargestellt. Später hat Engler an Stelle des alkoholischen wässeriges Ammoniak verwendet.[3]

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 109 (1901).
[2] Monatshefte für Chemie, *15*, 172 (1894).
[3] B., *27*, 1786 (1894).

Viel bequemer und mit weit besserer Ausbeute an reinem Amid lässt sich die Substanz aus Picolinsäurechlorid erhalten. Das Chlorid wird ohne besondere Kühlung in überschüssiges, concentriertes, wässeriges Ammoniak eingetragen und, sobald Lösung eingetreten ist, die ammoniakalische Flüssigkeit wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt, nach dessen Verjagung das Picolinsäureamid sofort vollkommen rein als rasch erstarrende Krystallmasse erhalten wird. Zieht man es vor, vom Ester der Picolinsäure auszugehen, so ist es durchaus nicht nothwendig, denselben zu isolieren. Man leitet Salzsäuregas in die siedende Lösung von einem Theile Picolinsäure in vier Theilen absolutem Äthylalkohol, bis der zuerst ausfallende Niederschlag ($HCl.C_5H_4NCOOH$) sich wieder gelöst hat, dampft im Kohlensäurestrom auf das halbe Volumen ein und lässt erkalten. Die Lösung, welche den Picolinsäureester in Form seines Chlorhydrates enthält, wird nun direct in kalt gehaltenes, concentriertes, wässeriges Ammoniak eingetragen, in verschlossener Flasche unter wiederholtem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen, hierauf zur Lösung von ausgeschiedenem Salmiak mit Wasser verdünnt und, wie oben angegeben, mit Chloroform extrahiert.[1]

Überführung von Picolinsäureamid in α-Cyanpyridin.

Die Umwandlung von Säureamiden in die correspondierenden Nitrile mittels Thionylchlorid ist bereits Michaëlis und Siebert[2] beim Acetamid, Propionamid, Benz- und *m*-Nitrobenzamid gelungen. Auch in der Pyridinreihe versagt dieses treffliche Reagens nicht, nur sind leider die Ausbeuten nicht

[1] Auch was die präparative Darstellung der Picolinsäure selbst, sowie auch aller anderen im Wege über die Kupfersalze zu isolierenden Pyridincarbonsäuren anbelangt, lässt sich durch einen einfachen Kunstgriff eine sehr wesentliche Vereinfachung erzielen. Das betreffende Kupfersalz wird nämlich in Salzsäure gelöst und in diese saure Lösung zur Zersetzung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Fügt man noch ein wenig Bleicarbonat zu, so fällt das Schwefelkupfer sehr rasch und vollständig nieder, und das vollkommen farblose Filtrat liefert nach dem Concentrieren die betreffende Pyridincarbonsäure in Form des Chlorhydrats, welches zu den meisten Umwandlungen der Säure als Ausgangsmaterial dienen kann.

[2] Annalen, *274*, 312 (1893).

besonders befriedigend, da die Reaction nicht ausschließlich nach der Gleichung

$$R.CONH_2 + SOCl_2 = R.CN + SO_2 + 2HCl$$

verläuft. Nimmt man die Operation in der l. c. beschriebenen Weise im offenen Kölbchen vor, so ist der Reactionsverlauf infolge der Unlöslichkeit des primär entstehenden salzsauren Picolinsäureamids in Thionylchlorid ein sehr träger; es entsteht ein grüner Farbstoff und viel Harz, und die Ausbeuten an Nitril sind sehr gering. Bessere Resultate wurden beim Arbeiten im Einschmelzrohre erhalten, indem beim Erhitzen des Säureamids mit der $1^1/_2$ fachen theoretischen Menge von $SOCl_2$ auf 90 bis 100° die zuerst gebildete, feste, grüne Masse bald in Lösung gieng und bereits nach einigen Stunden alles Säureamid umgewandelt war. Der bei der Reaction infolge der Bildung von gasförmiger Salzsäure und schwefliger Säure entwickelte starke Druck macht beim Arbeiten große Vorsicht nothwendig, auch erscheint Materialverlust durch Springen einzelner Röhren nicht zu vermeiden. Es soll daher noch weiter versucht werden, durch Variation der Versuchsbedingungen einen glatteren Reactionsverlauf auch bei Anwendung offener Gefäße zu erzwingen.

Der dunkel gefärbte, zähflüssige Inhalt der erhitzten Röhren wurde durch Absaugen von überschüssigem Thionylchlorid befreit, mit kaltem Wasser aufgenommen und von wenig unlöslichem Harze getrennt. Nun wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand fractioniert, wobei fast alles bei 200 bis 220° übergeht. Am Schlusse der Destillation zeigen sich im Kolbenhalse und in der Kühlröhre geringe Mengen von Krystallen.[1] Das farblose Destillat wird nunmehr mit der dreifachen Menge wasserfreien Äthers versetzt und umgerührt. Dadurch werden noch geringe Mengen der oben erwähnten Krystalle abgeschieden. Man filtriert, verjagt den Äther und destilliert nochmals. Die Flüssigkeit siedet jetzt constant bei 212 bis 215° (uncorr.) und besitzt einen angenehmen, sehr intensiven Geruch, der an Benzaldehyd

[1] Schmelzpunkt 188°.

und Cumarin erinnert. Die Substanz bleibt selbst im Kältegemische lange Zeit flüssig. Durch langsames Verdunstenlassen einer ätherischen Lösung wurden indes einmal Krystalle erhalten, und nun gelang es, durch Impfen den ganzen Vorrath an der Substanz zum Erstarren zu bringen.

Der Körper stellt — wie durch die weiter unten gegebenen analytischen Daten erhärtet wurde — das erwartete α-Cyanpyridin dar. Dasselbe krystallisiert aus wenig Äther in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 26°, siedet unzersetzt bei 212 bis 215° und ist schon bei Zimmertemperatur merklich flüchtig. Des angenehmen Geruches dieses Nitrils ist schon Erwähnung gethan worden. Die Substanz ist in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform sehr leicht löslich, sie besitzt nur sehr schwach basische Eigenschaften, liefert indes noch ein Platin- und ein Golddoppelsalz.

Chloroplatinat des α-Cyanpyridins. Dasselbe scheidet sich nach kurzer Zeit in Form orangerother Kryställchen aus, wenn die Lösung des Cyanpyridins in concentrierter Salzsäure mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt wird. Ziemlich schwer löslich in Wasser, zeigt die Substanz keinen eigentlichen Schmelzpunkt. Das Salz wurde aus verdünnter HCl umkrystallisiert und im Exsiccator getrocknet.

0·272 *g* gaben nach dem Glühen 0·084 *g* Platin.

In 100 Theilen:

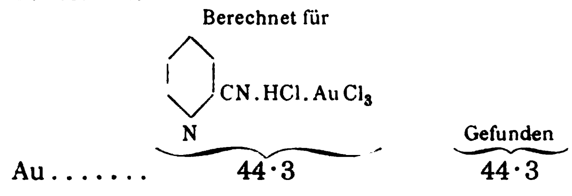
	Berechnet für $(C_5H_4N\,CN.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt........	31·5	31·6

Aurat des α-Cyanpyridins. Vermischt man die salzsaure Lösung des Nitrils mit Goldchloridlösung, so fällt sofort ein hellgelber Krystallbrei aus, welcher aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert wurde. Glänzende citronengelbe Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser, leichter in verdünnter Salzsäure. Die Substanz schmilzt unzersetzt, nach vorhergehendem Sintern, bei 190°. Zur Analyse wurde bei 100° im Trockenkasten

getrocknet, wobei die Krystalle matt wurden und annähernd die einem Molecüle Wasser entsprechende Gewichtsabnahme erfuhren.

0·187 *g* der bei 100° getrockneten Substanz hinterließen beim Glühen 0·0828 *g* Au.

In 100 Theilen:



Bei dieser Gelegenheit wurden auch zu Vergleichszwecken die Golddoppelsalze der Picolinsäure, des Picolinsäureamids und des α-Aminopyridins dargestellt.

Das Goldsalz der Picolinsäure bildet glänzende, strohgelbe Blättchen, ziemlich leicht löslich in Wasser; es schmilzt bei 200° und zersetzt sich bei 204° unter stürmischer Gasentwickelung.

Das Goldsalz des Picolinsäureamids sintert bei circa 215°, schmilzt aber erst bei sehr viel höherer Temperatur. Es bildet ein schwerlösliches hellgelbes Krystallpulver.

Das α-Amidopyridin endlich bildet ein schwerlösliches Goldsalz, das aus starker Salzsäure in langen, granatrothen, glänzenden Nadeln erhalten wird, die bei 231° schmelzen.

Verseifung des α-Cyanpyridins.

Erhitzt man α-Cyanpyridin mit concentrierter Salzsäure zwei Stunden lang im Einschmelzrohre auf 120°, so ist nach dem Erkalten im Rohre die Ausscheidung einer großen Menge farbloser Krystallnadeln *(A)* zu constatieren, von welchen abgesaugt wurde. Die salzsaure Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht, die zurückbleibende Krystallmasse in Wasser gelöst, mit Kaliumacetat versetzt und auf 70° erwärmt. Zusatz von Kupferacetatlösung bewirkte alsbald die Ausscheidung der charakteristischen blauvioletten Krystalle des picolinsauren Kupfers. Die in der salzsauren Flüssigkeit schwerlöslichen Krystalle *A* erwiesen sich als reiner Salmiak.

Der glatte Verlauf der Verseifung wurde durch eine quantitative Bestimmung des nach der Gleichung:

$$C_5H_4N.CN+2H_2O = C_5H_4N.COOH.NH_3$$

zu erwartenden Ammoniaks constatiert.

0·352 *g* krystallisiertes Cyanpyridin wurden mit überschüssiger Salzsäure im Einschmelzrohre verseift, das Reactionsproduct in Wasser aufgenommen und nach dem Versetzen mit überschüssiger Kalilauge das Ammoniak abdestilliert, in gemessener Schwefelsäure aufgefangen und mit Methylorange als Indicator titriert.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
NH_3	16·4	16·5

Die Darstellung auch der übrigen Cyanpyridine auf dem angegebenen Wege ist in Angriff genommen; durch Reduction der Cyangruppe dürften sich dieselben in die primären Basen und weiterhin in Pyridinalkohole etc. verwandeln lassen. Das Studium der entsprechenden Reactionen behalte ich mir vor.

Über das Allocinchonin

von

Arpád v. Pecsics.

Aus dem chemischen Institute der Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1902.)

Vor einiger Zeit hat O. Hlavnicka[1] gezeigt, dass das Allocinchonin, welches in der Kette der Umlagerungen des Cinchonins durch Säuren, erst aus dem β-*i*-Cinchonin entsteht, sich von diesem unter anderem dadurch unterscheidet, dass, während das β- und auch das α-*i*-Cinchonin mit Phenylisocyanat nicht reagiert, das Allocinchonin mit Phenylisocyanat in der für Hydroxylverbindungen charakteristischen Weise sich umsetzt.

Dieser Unterschied lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass im Allocinchonin eine Hydroxylgruppe vorhanden ist, in den beiden Isobasen nicht, oder auch, dass alle drei Alkaloide Hydroxylverbindungen sind, das Hydroxyl im Allocinchonin aber reactionsfähig, im α- und β-*i*-Cinchonin aber sterisch gehindert ist.

Da α- und β-*i*-Cinchonin auch mit Benzoylchlorid und mit Phosphorpentachlorid nicht reagieren, war es von Interesse, festzustellen, wie sich das Allocinchonin diesen Reagentien gegenüber verhält. Ich habe es in dieser Richtung untersucht und gefunden, dass es auch ihnen gegenüber als Hydroxylverbindung sich verhält, also ein Benzoylderivat, beziehlich ein Chlorid liefert.

Weiterhin versuchte ich festzustellen, ob auch das Allocinchonin eine zweifach tertiäre Base ist.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 191 (1901).

Es gelang leicht, durch Einwirkung von Methyljodid auf Allocinchonin eine Jodmethyl- und eine Dijodmethylverbindung zu erhalten, und auch das sogenannte neutrale jodwasserstoffsaure Allocinchonin ($C_{19}H_{22}N_2O . HJ$) addiert leicht ein Molecül Jodmethyl.

Die hiebei entstehende Verbindung ist mit jener, die durch Neutralisation des Jodmethylallocinchonins mit Jodwasserstoffsäure entsteht, nicht identisch, und deshalb ist es sehr wahrscheinlich, dass sie das jodwasserstoffsaure Salz eines Allocinchoninjodmethylates ist, welches mit dem direct entstehenden nur isomer ist.

Leider gelang es aber nicht, dieses in Substanz zu isolieren, da das jodwasserstoffsaure Salz mit alkalischen Mitteln entweder unverändert bleibt oder total zersetzt wird.

Es ist aber erwähnenswert, dass diese totale Zersetzung äußerlich ganz ähnlich verläuft wie bei der analogen Cinchoninverbindung, von der die quaternäre Natur sichersteht, und deshalb kann mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass auch das Allocinchonin zweifach tertiär ist.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

1·5 *g* Allocinchonin wurden mit 15 *g* Essigsäureanhydrid durch fünf Stunden am Wasserbade erwärmt, dann bis zum Sirup eingedampft, mit Alkohol verdünnt und nochmals eingeengt, bis er eben noch flüssig blieb.

Die Masse wurde mit kaltem Wasser aufgenommen, mit Sodalösung deutlich alkalisch gemacht und mit Äther zwei- bis dreimal ausgeschüttelt. Als Ätherrückstand hinterblieb im Kolben ein dunkelbraunes Öl, das sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, in Benzol und Chloroform löste.

Das entstandene Acetylproduct hinterbleibt aus den genannten Lösungsmitteln amorph, krystallisiert aber gut aus Ligroin, wenn es heiß aufgelöst wurde, bei langsamer Verdunstung.

Die Krystalle sind rein weiß, plattenförmig, lösen sich wie die amorphe Substanz leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

Das krystallisierte Acetylproduct sintert bei 88° und schmilzt vollkommen im Intervalle 92 bis 94°.

0·3196 *g* gaben 0·8753 *g* CO_2 und 0·2216 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$	Gefunden
C	75·03	74·79
H	7·11	7·50

Die Verseifung des Acetylproductes wurde so vorgenommen, dass man 0·5 *g* des Productes, in Alkohol gelöst, mit der nöthigen Menge alkoholischer Kalilauge (0·08 *g* KOH) am Wasserbade eine Stunde erhitzte. Die Base, die nach dem Erkalten mittels Wasser ausgeschieden wurde, hatte nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 216°, welcher dem Allocinchonin entspricht.

Einwirkung von Benzoylchlorid.

In einem Kolben, der mit einem durchbohrten Kork versehen war und in dessen Bohrung sich eine Capillare befand, schüttelte man das Gemenge von 3 Theilen Allocinchonin, 6 Theilen Benzol, das als Verdünnungsmittel diente, und 5 Theilen Benzoylchlorid.

Die Bildung des Chlorhydrates des Benzoylproductes gieng rasch vor sich. Die Reaction äußerte sich in einer freiwilligen Temperaturerhöhung, unter gleichzeitiger, vorübergehender Lösung des Gemenges, worauf eine plötzliche Erstarrung der ganzen Masse erfolgte.

Um das so gewonnene Benzoylallocinchoninchlorhydrat vom überschüssigen Benzoylchlorid zu befreien, wurde es so lange mit Äther gewaschen, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwand. Das Product stellte ein weißes, unter dem Mikroskop amorph aussehendes Pulver vor, dessen Schmelzpunkt bei 230° vor.

Dieses Chlorhydrat ist leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. Bringt man eine heiße wässerige Lösung durch langsames Abkühlen zur Krystallisation, so scheidet sich der Körper in kleinen tafelförmigen Krystallen aus, während

derselbe aber, in 50procentigem warmen Alkohol gelöst, nach dem Erkalten in farblosen prismatischen Säulen auskrystallisiert, die den Schmelzpunkt 223° haben.

Letztere zeigen sowohl beim Trocknen bei 105°, sowie längere Zeit der Luft ausgesetzt Verwitterung und zerfallen in ein weißes krystallinisches Pulver. Der durch Trocknen bei 105° verursachte Gewichtsverlust entspricht dem Krystallwassergehalte von zwei Molecülen.

0·7834 *g* Substanz verloren, bei 105° getrocknet, 0·0612 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{26}H_{26}N_2O_2Cl+2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	7·88	7·81

Um eine möglichst reine Substanz zu erhalten, gieng man folgendermaßen vor: Das durch Ätherwaschungen vom überschüssigen Benzoylchlorid befreite Rohproduct löste man in 96procentigem Alkohol. Das aus dieser Lösung mittels Äther gefällte weiße, amorphe Pulver wurde abgesaugt, getrocknet und von neuem in warmem 50procentigen Alkohol gelöst, dann der langsamen Auskrystallisierung überlassen. Das Chlorhydrat des Benzoylproductes wurde bei 105° getrocknet für die Analyse verwendet.

0·2890 *g* Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0·0954 *g* AgCl.
0·2118 *g*, bei 105° getrocknet, gaben 0·5562 *g* CO_2 und 0·1240 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{26}H_{26}N_2O_2Cl$	Gefunden
C	71·81	71·61
H	6·21	6·50
Cl	8·39	8·09

Um die freie Benzoylbase abzuscheiden, wurde das Chlorhydrat in wenig Wasser gelöst, in einem Scheidetrichter mit Äther überschichtet, dann Sodalösung bis zur deutlichen Alkalität zugefügt und durchgeschüttelt. Die ätherische Schicht hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers einen schwerflüssigen braunen Rückstand, der sich in Alkohol löste, aus

welcher Lösung sich das Benzoylproduct nach Zusatz von Wasser als ein sehr feines Pulver abschied. In krystallisierter Form erhielt man das Product nach Verdünnung des oben erwähnten Destillationsrückstandes mit Äther beim langsamen Verdunsten, und zwar in weißen, kurzen, nadelförmigen Krystallen.

Der Schmelzpunkt lag zwischen 118 und 119°.

Die von der ätherischen getrennte wässerige Schichte wurde auf Benzoesäure geprüft, und zwar mit negativem Erfolge. Daraus geht hervor, dass thatsächlich eine Benzoylierung eingetreten ist und dass die benzoylierte Base nicht etwa ein Benzoat gewesen ist.

Die alkoholische Lösung der bei 119° schmelzenden Verbindung wurde am Wasserbade mit der nöthigen Menge alkoholischer Kalilösung gekocht. Auf Zusatz von Wasser fiel eine krystallisierte Base vom Schmelzpunkte 216° aus, also Allocinchonin. In der von der ausgeschiedenen Base abgesaugten Flüssigkeit wurde die Benzoesäure durch Ansäuern ausgefällt und durch den bei 120° liegenden Schmelzpunkt identificiert.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Diese Reaction erfolgte so, wie sie W. Königs[1] für die Darstellung des Cinchoninchlorids angibt, nämlich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf eine chloroformige Lösung von salzsaurem Allocinchonin.

Das zur Reaction nöthige salzsaure Allocinchonin stellte man dar, indem man zu einer alkoholischen Lösung von Allocinchonin Chlorwasserstoffsäure bis zur neutralen Reaction zufügte. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand bei 100° bis zur bleibenden Gewichtsmenge getrocknet.

Von dem trockenen Chlorhydrate löste man 20 *g* in 240 *g* Chloroform. Nachdem die Lösung der berechneten, mit Chloroform überschichteten Menge (26·8 *g*) Phosphorpentachlorides zugefügt wurde, erhitzte man das Gemenge durch zwei Stunden am Wasserbade. Nach vollendeter Reaction goss man Wasser zum Kolbeninhalte unter Kühlung und, nachdem das Chloroform

---

[1] Berl. Ber., *25*, 1545.

abgehoben, wurde die Base aus der wässerigen Schicht mit Ammoniak gefällt.

Es trat eine milchige Trübung ein, die sich allmählich zu Boden setzte und zu einer harzigen Masse zusammenballte. Diese harzige Base wurde in alkoholischer Lösung durch Zufügen von Salzsäure in das neutrale Chlorhydrat überführt. Am Wasserbade eingeengt, gab die Lösung das Chlorhydrat in weißen Krystallen.

Die Base selbst erhielt man in einer, wenn auch nicht krystallinisch ausgebildeten, so doch in einer für die Analyse geeigneten Form, indem man die wässerige Lösung des reinen umkrystallisierten Chlorhydrates nach Zufügen von kohlensaurem Natron mit Äther ausschüttelte; der getrennte und nachher getrocknete ätherische Auszug hinterließ nach langsamer und vollkommener Verdunstung des Äthers einen farblosen, klaren, dickflüssigen Rückstand. Dieser Rückstand, mit Ligroin verrieben, nahm eine weiße Farbe an und verwandelte sich im Vacuum über Schwefelsäure in eine feste, weiße, amorphe, zu Pulver zerreibbare Masse.

Den Schmelzpunkt des auf diese Weise gewonnenen Allocinchoninchlorides konnte man nicht bestimmen, denn in demselben Maße, wie die Temperaturerhöhung vor sich gieng, fand auch eine fortschreitende Zersetzung unter Braunfärbung statt, ohne dass während derselben ein Flüssigwerden der Substanz bemerkt werden konnte.

0·3284 *g*, im Vacuum getrocknet, geben 0·1505 *g* AgCl.

0·1630 *g*, im Vacuum getrocknet, geben 0·4350 *g* CO_2 und 0·1069 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2Cl$	Gefunden
Cl	11·25	11·32
C	72·93	72·76
H	6·72	7·23

Jodmethylverbindungen des Allocinchonins.

Die Verbindungen von Allocinchonin mit Jodmethyl stellte ich in ähnlicher Weise dar, wie Skraup und v. Konek[1] beim

[1] Monatshefte für Chemie, 1894, 37.

Cinchonin, Jungfleisch und Léger[1] bei α- und β-Isocinchonin vorgiengen.

Monojodmethylallocinchonin. Zu zwei Gramm Allocinchonin, die in einem Druckrohre mit einigen Cubikcentimeter Methylalkohol zu Brei geschüttelt wurden, fügte man die für ein Molecül berechnete Menge Jodmethyl zu. Nach zweistündigem Erwärmen am Wasserbade und nachheriger Abkühlung enthielt das Rohr die Verbindung als weiße krystallisierte Masse.

Die von der Mutterlauge getrennten Krystalle lösten sich in heißem Wasser, worauf die Substanz nach dem Erkalten in kleinen weißen Platten ausfiel. Dampft man die wässerige Lösung der Jodmethylverbindung bis zur Krystallisation ein, dass das Ausscheiden der Substanz rasch vor sich geht, so bekommt man den Körper in warzenartigen Gebilden, die aus feinen weißen Nadeln bestehen. Außer in heißem Wasser löst sich die Verbindung leicht in Äthylalkohol, schwer in Methylalkohol.

Die Krystalle enthalten ein halbes Molecül Wasser gebunden.

0·3622 *g* verloren, bei 105° getrocknet, 0·0060 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J+{}^1/_2H_2O$	Gefunden
$^1/_2H_2O$	2·03	1·68

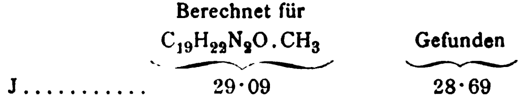
Was den Schmelzpunkt anbelangt, so ist zu bemerken, dass er bei dieser Verbindung, wie auch bei den folgenden Jodmethylverbindungen schwierig zu bestimmen ist. Der Einheitlichkeit halber wurden die Bestimmungen so vorgenommen, dass man das Schwefelsäurebad auf 200° vorerhitzte, von da ab aber die Temperatur von Grad zu Grad in Zeitintervallen von zehn Secunden steigen ließ und als Schmelzpunkt die Temperatur annahm, bei welcher ein unter Gasentwicklung erfolgendes Steigen der Substanz im Bestimmungsröhrchen eintrat. Auf

[1] Compt. rend., *106*, 357.

diese Art bestimmt, ist der Schmelzpunkt des Monojodmethylallocinchonins bei 245°.

0·3562 *g*, getrocknet bei 105°, geben 0·1912 *g* AgJ.

In 100 Theilen:



	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3$	Gefunden
J...........	29·09	28·69

Dijodmethylallocinchonin. Diese zweite Jodmethylverbindung ist analog wie der vorhergehende Jodmethylkörper dargestellt worden, nur mit dem Unterschiede, dass man statt einem Molecül zwei Molecüle Jodmethyl auf ein Molecül Allocinchonin einwirken ließ und als Verdünnungsmittel Chloroform statt Methylalkohol nahm.

Nach vollendeter Reaction bestand der Rohrinhalt aus einer dunkelrothen zähen Flüssigkeit, aus welcher sich nach Zusatz von Methylalkohol das Dijodmethylproduct als orangegelbe feinpulverige Substanz ausschied.

Der Körper, leicht löslich in heißem Wasser und warmem Äthylalkohol, fällt aus wässeriger Lösung in rothen Nadeln, aus alkoholischer dagegen in schönen, großen, granatfarbigen, dem Anscheine nach monoklinen Formen mit zwei Molecülen Wassergehalt. Beide Arten von Krystallen zerfallen durch Trocknen bei 105°, sowie durch Stehen an der Luft in ein orangegelbes Pulver.

Zur Wassergehaltsbestimmung wie zur Jodbestimmung diente der aus Alkohol krystallisierte Körper; sein Schmelzpunkt lag bei 235°.

0·4641 *g* verloren, bei 105° getrocknet, 0·0244 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(CH_3J)_2+2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	5·86	5·26

0·4397 *g* verloren, bei 105° getrocknet, geben 0·3542 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(CH_3J)_2$	Gefunden
J...........	43·94	43·53

Jodwasserstoffsaures Allocinchonin. Dieses Jodhydrat, das zur Darstellung von Jodmethylallocinchoninjodhydrat nöthig ist, wird gebildet, indem man zu einer alkoholischen Allocinchoninchlorhydratlösung eine concentrierte Jodkalilösung zufügt. Das Jodhydrat scheidet sich anfänglich als gelbliche, harzartige Substanz aus, die jedoch krystallinisch erstarrt.

Der Körper ist leicht umkrystallisierbar aus Wasser. Die Krystalle weisen weiße säulenförmige Formen auf, die ein Molecül Wasser gebunden haben. Sie lösen sich leicht in Äthylalkohol, schwieriger in Methylalkohol.

0·5328 *g*, bei 100° getrocknet, verloren 0·0214 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.HJ+H_2O$	Gefunden
H_2O	4·01	4·08

0·5114 *g*, bei 100° getrocknet, gaben 0·2822 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.HJ$	Gefunden
J	30·09	29·80

Jodmethylallocinchoninjodhydrat. Um diese Verbindung zu erhalten, ließ man nach der bei den früher erwähnten Jodmethylverbindungen erprobten Art ein Molecül Jodmethyl im Einschließrohre bei Wasserbadtemperatur auf das im Methylalkohol suspendierte Allocinchoninjodhydrat einwirken. Das erwünschte Product erhielt man nach beendeter Einwirkung in lichtgelben Krystallkrusten, die, von der Mutterlauge getrennt und aus heißem Wasser umkrystallisiert, glänzende citronengelbe Nadeln bildeten. Der Schmelzpunkt lag zwischen 250 und 253°; sie lösten sich leicht in Alkohol, schwer in Holzgeist und sind unlöslich in Äther. Die Verbindung krystallisiert mit $^1/_2$ Molecül Wasser.

0·3966 *g* verloren, bei 105° getrocknet, 0·0052 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J.HJ+{}^1/_2H_2O$	Gefunden
$^1/_2H_2O$	1·33	1·31

0·3914 *g*, bei 105° getrocknet, gaben 0·3226 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J.HJ$	Gefunden
J	45·03	44·54

Alle Versuche, Jodwasserstoffsäure abzuspalten und das Allocinchoninjodmethyl zu erhalten, welches mit der vorher beschriebenen Verbindung isomer sein sollte, misslangen.

Beim Verreiben mit kohlensaurem Natron gieng die Substanz in ein gelbes Harz über, das nach einiger Zeit erstarrte und, umkrystallisiert, gelbe Krystalle gab, die nach der Analyse unveränderte Substanz sind.

0·2960 *g*, bei 105° getrocknet, gaben 0·2430 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.C_3HJ.HJ$	Gefunden
J	29·09	45·03	44·32

Dasselbe Resultat stellte sich ein, als die Zersetzung mit der berechneten Menge genau titrierter Kalilösung vorgenommen wurde, und zwar so, dass man dieselbe tropfenweise zur fein pulverisierten Substanz zufügte, unter gleichzeitiger Verreibung. Es trat eine Farbenänderung — aus gelb in etwas dunkelgelb — und eine Verharzung ein; trotzdem hatte man doch nur den ursprünglichen Körper vor sich, wie das die vorgenommene Jodbestimmung in der umkrystallisierten Substanz ergab.

0·3016 *g*, bei 105° getrocknet, geben 0·2425 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J.HJ$	Gefunden
J..........	29·09	45·03	43·43

Die Spaltung versuchte man auch mit Ammoniak, doch auch hier ohne Erfolg. Wird die Behandlung mit Ammoniak oder mit Kali, aber auch nur bei geringem Erwärmen vorgenommen, so tritt eine weitergehende Zersetzung ein, indem die Substanz sich in dunkelrothes Pech umwandelt. Der äußere Verlauf ist jenem ganz ähnlich, der bei den quaternären Jodiden der verschiedenen Chinaalkaloide beobachtet worden ist, und insbesondere jenem bei dem Cinchoninderivate, das das Methyljodid sicherlich am Chinolinring enthält.

Isomeres jodwasserstoffsaures Jodmethylallocinchonin. 1·5 *g* Jodmethylallocinchonin, fein zerrieben, rührte man mit Wasser zu einem gleichmäßigen Brei an und fügte tropfenweise die berechnete Menge entfärbter Jodwasserstoffsäure (vom V. G. 1·67) dazu. Während man das Gemenge verrieb, gieng eine Erstarrung unter Gelbfärbung vor sich.

Die entstandene Verbindung, abgesaugt und mit kleinen Mengen kalten Wassers nachgewaschen, bildete ein feines, gelbes Krystallpulver, das unter dem Mikroskope deutlich Platten aufwies.

Die Substanz löste sich leicht in warmem Wasser, aus dem sie sich nach längerem Stehen in schönen und groß ausgebildeten Plattendrusen ausschied, deren einzelne Platten dieselben Formen hatten wie jene des obengenannten Krystallpulvers.

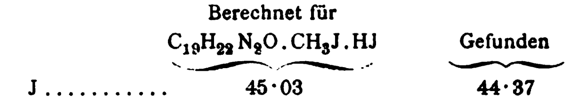
Die Farbe der Krystalle ist jene des Bernsteins; sie enthalten kein Wasser gebunden, zum Unterschiede von den Krystallen des anderen Isomeren, die $^1/_2$ Molecül enthielten. Der Schmelzpunkt ist bei circa 232°.

Außer in heißem Wasser, in welchem der Körper leicht, und in kaltem, in dem er schwer löslich ist, sind weitere Lösungsmittel der Methyl- und Äthylalkohol. In ersterem ist er schwerer löslich als in letzterem.

Was die Löslichkeit dieses Körpers in kaltem Wasser anbelangt, konnte man bemerken, dass sie, wenn auch gering, so doch größer ist als die seines Isomeren.

0·2792 *g*, bei 100° getrocknet, geben 0·2294 *g* AgJ.

In 100 Theilen:



	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J.HJ$	Gefunden
J	45·03	44·37

Die beiden Isomeren zeigen Unterschiede in der Form der Krystalle, in der Farbe und Wassergehalt derselben. Ein weiterer Unterschied ist wahrnehmbar im Verhalten zum kohlensauren Natron. Fügt man nämlich zu einer kleinen Menge des Körpers »CH_3J-Allocinchonin-HJ« in einer Eprouvette Sodalösung und erwärmt bis zur Auflösung, so scheidet sich nach dem Erkalten ein weißer krystallisierter Körper aus. Wiederholt man den Versuch mit dem zweiten Körper »HJ-Allocinchonin-CH_3J«, so gelangt man nach dem Erkalten zu einem rothen, amorphen, pulverigen Körper, der von Äther nicht aufgenommen wird.

Zur Constitution des Allocinchonins

von

Zd. H. Skraup, w. M. k. Akad., und **R. Zwerger.**

Aus dem chemischen Institute der Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1902.)

Über die Constitution des Allocinchonins liegen nur dürftige Angaben vor. Indes hat O. J. Hlavnička[1] doch das eine festgestellt, dass es dem Cinchonin in seinen Eigenschaften viel näher stehe als α- und β-*i*-Cinchonin anderseits. Denn es reagiert mit Phenylisocyanat gleich den Hydroxylverbindungen, während diese Reaction bei α- und β-*i*-Cinchonin[2] ausbleibt. Dieser Unterschied zeigt sich, wie v. Pecsics gleichzeitig mittheilt, auch im Verhalten gegen Benzoylchlorid und Phosphorpentachlorid. v. Pecsics fand weiter, dass Allocinchonin ebenso zweifach tertiär sein dürfte wie Cinchonin und α- und β-*i*-Cinchonin, und nun lag es nahe, die Oxydation mit Chromsäure, welche schon vor langer Zeit beim Cinchonin und vor kurzem bei den Isobasen ausgeführt wurde, auch beim Allocinchonin vorzunehmen. Vorliegende Arbeit befasst sich nun in erster Linie mit dem Ergebnisse, welches diese Oxydation lieferte.

Das Auftreten der Cinchoninsäure, die auch hier die Hauptmenge der fassbaren Oxydationsproducte ausmacht, beweist, dass auch im Allocinchonin ein Chinolinkern vorhanden und an die »zweite Hälfte« ebenso gebunden ist wie im Cinchonin und den beiden Isobasen. Unter den flüchtigen Oxydations-

[1] Monatshefte für Chemie, *22* (1901).

[2] Monatshefte für Chemie, *23* (1902).

producten wurde neben Kohlensäure auch Ameisensäure aufgefunden, was das Vorhandensein eines leicht abspaltbaren Kohlenstoffatoms wahrscheinlich macht, also mit der vermuthlich auch hier vorhandenen Vinylgruppe in Einklang steht. Ameisensäure tritt als Oxydationsproduct dann auch auf, wenn mit Kaliumpermanganat oxydiert wird.

Die übrigen Oxydationsproducte ließen sich in Form der Platindoppelsalze isolieren. Es wurden noch zwei gefasst. Einerseits das Kynurin, welches Skraup auch gelegentlich der Aufarbeitung der Oxydationsproducte des Cinchonins auffand, welches aber als secundäres Reactionsproduct doch von geringerer Bedeutung ist. Dafür ist die Auffindung einer dem Merochinen analog zusammengesetzten Verbindung von umso größerer Bedeutung. Da dieser Körper sowohl mit dem Merochinen und dem β-*i*-Merochinen, das sich aus β-*i*-Cinchonin durch dieselbe Reactionsfolge isolieren ließ, bestimmt nicht identisch ist, so ist damit eine Substanz gefunden, die sicher der zweiten Hälfte des Moleculs entstammt, und damit zugleich der Beweis geliefert, dass in den drei isomeren Basen die »zweite Hälfte« verschieden constituiert ist. Umso auffallender muss es deshalb erscheinen, dass beim α-*i*-Cinchonin, das infolge seiner Entstehung unter den Umlagerungsproducten des Cinchonins diesem am nächsten steht, eine dem Merochinen analog zusammengesetzte Verbindung bisher nicht aufgefunden werden konnte. Aber nachdem das Allocinchonin, das als letztes Glied in der Reihe der vier Cinchoninisomeren wieder glatt eine merochinenartige Base bildet, kann der Misserfolg beim α-*i*-Cinchonin als weniger ins Gewicht fallend angesehen werden. Vielmehr scheint uns das Ergebnis der Allocinchoninoxydation ein Beweis dafür zu sein, dass α- und β-*i*-Cinchonin trotz ihres ziemlich weitgehend abweichenden sonstigen Verhaltens von Cinchonin und Allocinchonin nicht structurell, sondern nur geometrisch verschieden sind.

Weiter wurde noch eine der Cincholoiponsäure analoge Verbindung isoliert, welche mit dieser Ähnlichkeit hat, aber deren Reindarstellung nicht gelingen wollte. Es wurde nur festgestellt, dass sie optisch inactiv ist, also Cincholoiponsäure, welche den polarisierten Strahl dreht, bestimmt nicht sein kann.

Schließlich wurde Allocinchonin auch mit Permanganat oxydiert, um festzustellen, ob eine dem Cinchotenin analoge Substanz entsteht. Dieser Versuch war von dem gewünschten Erfolge nicht begleitet, wie er auch bei *α*- und *β*-*i*-Cinchonin ohne Resultat geblieben ist. Nur konnte wie bei diesen zwei Basen auch beim Allocinchonin das Auftreten von Ameisensäure sichergestellt werden.

Zusammenfassend haben wir noch Cinchonin, Allocinchonin, *α*- und *β*-*i*-Cinchonin mit Permanganat oxydiert, und hiebei ergab sich die Thatsache, dass Cinchonin und Allocinchonin von Kaliumpermanganat weit rascher angegriffen werden wie *α*- und *β*-*i*-Cinchonin, deren Oxydation weit langsamer erfolgt. Die Details sind im experimentellen Theile näher angegeben.

Experimenteller Theil.

Oxydation von Allocinchonin.

120 *g* Allocinchoninsulfat, dessen Reinheit durch Löslichkeit (1:122) und Schmelzpunkt der abgeschiedenen Base (216 bis 217°) sichergestellt war, und 320 *g* concentrierte H_2SO_4 wurden mit Wasser auf 2·5 *l* gebracht, sodann kochend mit 220 *g* CrO_3, die in 500 cm^3 Wasser gelöst waren, oxydiert. Schon nach fünf Minuten trat lebhafte CO_2-Entwickelung ein; ein Theil der Flüssigkeit wurde abdestilliert, zeigte stark saure Reaction und es schwammen im Destillat jene Kryställchen von Tannenzapfengeruch herum, die auch bei der Oxydation von Cinchonin, *α*- und *β*-*i*-Cinchonin beobachtet wurden, also aus allen vier Cinchoninisomeren entstehen. Das Destillat wurde mit Barytwasser neutralisiert und nach Filtration vom abgeschiedenen Bariumcarbonat der Krystallisation überlassen.

Die Lösung des Barytsalzes reducierte Silber- und Quecksilbersalze, demnach musste auch Ameisensäure entstanden sein; von den Krystallen wurde eine Barytbestimmung ausgeführt, die Zahlen gab, welche genau mit den für Bariumacetat berechneten übereinstimmen; demnach ist neben Ameisensäure auch Essigsäure entstanden, wie ähnliches seinerzeit vom *α*-*i*-Cinchonin berichtet wurde.

0·2115 *g* bei 100° getrocknete Substanz hinterließen nach dem Glühen 0·1630 *g* $BaCO_3$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $Ba(CH_3CO_2)_2$	Gefunden
BaO	60·05	59·89

Da das Allocinchoninsulfat aus verdünntem Alkohol krystallisiert war, wäre es aber nicht unmöglich, dass ihm Spuren von Alkohol angehaftet und vielleicht das Auftreten von Essigsäure bei der Oxydation veranlasst hätten. Es sei auch erwähnt, dass das *α*-*i*-Cinchonin seinerzeit vor der Oxydation mit Äther isoliert worden war, das Auftreten von Essigsäure daher ähnlichen Grund haben könnte.

Die weitere Behandlung der Oxydationsflüssigkeit wurde wie beim Cinchonin, *α*- und *β*-*i*-Cinchonin vorgenommen; nach Abscheidung von Chrom und Kaliumsulfat wurde zunächst die Cinchoninsäure, die auch hier wieder entstanden war, in Form ihres Kupfersalzes abgeschieden; das getrocknete Salz wog 56 *g*, was 85% der theoretischen Ausbeute gleichkommt.

Ein Theil des Kupfersalzes wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die freie Säure dargestellt. Ihr Schmelzpunkt lag bei 251 bis 252° und entspricht somit jenem der Cinchoninsäure.

Auch die Krystallwasserbestimmung gab Zahlen, die jenen der Cinchoninsäure entsprechen.

0·2790 *g* lufttrockene Substanz verloren, bei 110° getrocknet, 0·048 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2+2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	17·23	17·20

Aus einem Theile der Säure wurde neuerlich mit Kupferacetat das Kupfersalz dargestellt und analysiert.

0·1253 *g* Substanz, bei 110° ohne Gewichtsverlust getrocknet, gaben nach dem Glühen 0·0243 *g* CuO.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{10}H_6NO_2)_2Cu$	Gefunden
CuO........	19·52	19·39

Demnach entsteht bei der Oxydation von Allocinchonin, gleichwie bei Cinchonin, α- und β-*i*-Cinchonin die Cinchoninsäure; es ist also in den vier genannten Alkaloiden der Chinolinkern in gleicher Weise gebunden.

Die Filtrate von cinchoninsauren Kupfer wurden ganz so, wie es beim Cinchonin etc. beschrieben ist, in Barytsalze verwandelt und diese durch Alkohol in einen alkohollöslichen und einen alkoholunlöslichen Theil zerlegt.

A. Der in Alkohol lösliche Antheil.

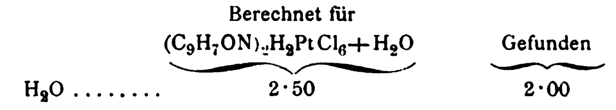
Auch hier wurde die weitere Trennung zunächst mit Quecksilberchlorid durchgeführt und ein in Wasser sich leicht lösender Antheil, dann ein in verdünnter Salzsäure leichter und ein darin unlöslicher Theil nach weitgehender Fractionierung erhalten. Die in Wasser leicht löslichen Salze, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, gaben eingedampft einen Sirup, der durch Platinchlorid weiter zerlegt wurde. Zunächst fiel auf Zusatz des Platinchlorids ein reichlicher Niederschlag *(A)* aus, von dem die Mutterlauge *(B)* durch Filtration getrennt wurde. Er besteht im wesentlichen aus Kaliumplatinchlorid, dem eine geringere Menge eines gleichfalls in Wasser, sowie Alkohol schwer löslichen organischen Platinsalzes beigemengt war. Dieses Gemenge wurde zunächst in der Siedehitze mit 50procentigem Weingeist extrahiert, wobei ein Platinsalz in Lösung gieng, das sich unscharf zwischen 220 und 225° zersetzte.

Analysen zeigten, dass demselben noch Kaliumplatinchlorid anhaftete; deshalb wurde das Platinsalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung des Chlorhydrates eingedunstet, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, von unlöslichem Chlorkalium filtriert und neuerdings das Chloroplatinat dargestellt. Es schmolz glatt zwischen 229 und 230°.

0·1351 *g*, bei 105° getrocknet, verloren 0·0027 *g* an Gewicht.

0·1324 *g* Trockensubstanz gaben 0·1493 *g* CO_2, 0·0274 *g* H_2O und 0·0365 *g* Pt.

In 100 Theilen:



	Berechnet für $(C_9H_7ON)_2H_2PtCl_6+H_2O$	Gefunden
H_2O	2·50	2·00

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_9H_7ON)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
C	30·87	30·57
H	2·31	2·32
Pt..........	27·84	27·57

Aus dem Reste des Platinsalzes wurde neuerlich das Chlorhydrat dargestellt. Es krystallisiert in weißen Nädelchen, die schwer löslich in Wasser sind. Mit Kaliumcarbonat geht es in ein Öl über. Kalilauge löst dieses. Ein Theil desselben, mit Zinkstaub erhitzt, gab deutlich Chinolingeruch. Die Analysenzahlen des Platinsalzes, sowie das Verhalten des Chlorhydrates lassen es als sicher erkennen, dass der basische Bestandtheil Kynurin ist. Dieser Befund ist zwar für die Constitution des Allocinchonins belangslos, allein deswegen immerhin von Interesse, weil auch Skraup bei der Oxydation des Cinchonins den gleichen Körper aufgefunden hat.

Der nach Extraction des Kynurins hinterbleibende Rest der Chloroplatinate enthielt neben überwiegendem Kaliumplatinchlorid nur etwas vom Platindoppelsalz der Cinchoninsäure, die durch ihr Chlorhydrat und Kupfersalz erkannt wurde.

Das Filtrat *B*, das die in Wasser leicht löslichen Platinsalze enthält, gab, mit Alkohol vermischt, eine reichliche Fällung. Das abgeschiedene Salz ließ sich aus Wasser nicht besonders schwierig umkrystallisieren. Es ist in heißem Wasser leicht löslich, etwas weniger in kaltem Wasser und unlöslich in Alkohol. Unter dem Mikroskop bemerkt man ziemlich regelmäßige Säulen und kurze Prismen. Der Schmelzpunkt wurde bei einer Fraction mit 209°, bei einer anderen mit 210 bis 211° bestimmt.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

0·2005 *g* Substanz verloren, bei 110° getrocknet, 0·0139 *g* an Gewicht.

I. 0·1866 *g* Trockensubstanz bei 110° gaben 0·1977 *g* CO_2, 0·0626 *g* H_2O und 0·0496 *g* Pt.

II. 0·2020 *g* Trockensubstanz bei 110° gaben 0·2153 *g* CO_2 und 0·0532 *g* Pt.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_9H_{15}NO_2)_2H_2PtCl_6+3H_2O$	Gefunden
$3H_2O$	6·74	6·95

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_9H_{15}NO_2)_2H_2PtCl_6$	Gefunden I	Gefunden II
C	28·88	28·90	29·07
H	4·28	3·75	—
Pt	26·08	26·58	26·34

Aus dem Platinsalze wurde durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff das Chlorhydrat hergestellt, dieses bis zum constanten Gewicht im Vacuum getrocknet und dann das specifische Drehungsvermögen bestimmt.

1·2220 *g* Trockensubstanz in Wasser gelöst. Das Gewicht der Lösung betrug 17·7966 *g*, also $p = 6\cdot304\%$. Das specifische Gewicht, mit der Mohr'schen Wage bestimmt, betrug 1·0175. Im Eindecimeterrohre war der Ablenkungswinkel —0·728°, woraus sich für $[\alpha]_D = -114°$ ergibt.

Das Chlorhydrat, das in büschelförmig gruppierten Nadeln im Vacuum krystallisierte, ist in Wasser und Alkohol äußerst leicht löslich und wurde nicht analysiert. Hingegen wurde daraus das Goldsalz dargestellt, das in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol dagegen auch schon in der Kälte sehr leicht löslich ist. Es lässt sich aus warmem Wasser umkrystallisieren, beim Kochen der wässerigen Lösung tritt jedoch schon recht merkliche Zersetzung und Goldabscheidung ein. Beim Erkalten der warmen Lösung fallen feine Nädelchen aus, die beim Trocknen bei 100° nicht an Gewicht verlieren, also krystallwasserfrei sind und im reinsten Zustande, in welchem sie erhalten werden konnten, bei 165 bis 166° schmelzen; geringe Verunreinigungen scheinen den Schmelzpunkt jedoch merklich zu erniedrigen; so wurde er mehrmals bei 159 bis 160° gefunden.

I. 0·2310 *g* Substanz gaben 0·1738 *g* CO_2, 0·0610 *g* H_2O und 0·0940 *g* Au.

II. 0·1142 *g* umkrystallisierte Substanz gaben 0·1142 *g* CO_2, 0·0346 *g* H_2O und 0·0580 *g* Au.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_{16}NO_2AuCl_4$	Gefunden I	Gefunden II
C	21·31	20·52	20·92
H	3·15	2·95	2·60
Au	38·87	40·69	38·95

Nach dem Ergebnisse der Analysen des Platin- und Goldsalzes liegt demnach eine basische Verbindung vor, die nach der Formel $C_9H_{15}O_2N$ zusammengesetzt ist, also mit dem von Koenigs aus Cinchonin erhaltenen Merochinen und dem von Skraup durch Oxydation des β-*i*-Cinchonins gewonnenen β-*i*-Merochinen isomer ist; in Analogie mit den genannten Namen kann sie am einfachsten als Allo-Merochinen bezeichnet werden, da hiemit ihre Entstehung aus Allocinchonin angedeutet ist.

Leider hinderte Substanzmangel eine genauere Untersuchung dieser Verbindung. Es wurde nur noch ein Theil der Substanz mit Kalk geglüht, wobei deutlich ein Geruch, der auch bei derselben Behandlung von Cincholoiponsäure, Cincholoipon und β-*i*-Merochinen auftrat, zu bemerken ist. Ebenso gab ein Theil, mit Zinkstaub erhitzt, ein Öl, dessen Geruch dem des Pyridins sehr ähnlich ist.

Aus dem in verdünnter Salzsäure löslichen Theile der Quecksilberdoppelsalze konnte im wesentlichen nur Cinchoninsäure gewonnen werden.

Die in Salzsäure unlösliche Fraction der Quecksilbersalze ist im wesentlichen ein Doppelsalz des Allocinchonins. Denn fein zerrieben und in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, gab sie eine Lösung, die, alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert, eine Base vom Schmelzpunkte 214° isolieren ließ, deren Sulfat im Ansehen dem Allocinchoninsulfat vollkommen glich.

B. Der in Alkohol unlösliche Antheil.

Er wurde durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol von allen anhaftenden Resten der in Alkohol löslichen Antheile möglichst befreit. Die wässerige Lösung desselben wurde sodann durch Schwefelsäure vom Baryt befreit

und dann mit Salzsäure vermischt; jedoch gelang es nicht, eine Krystallisation zu erzielen.

Nachdem auch verschiedene andere Versuche, analysenfähige Formen zu erhalten, vergeblich blieben, wurde schließlich nur noch festgestellt, dass die Salzsäureverbindung optisch inactiv ist, also Cincholoiponsäure, die eventuell vorliegen könnte, nicht entstanden sein kann, da diese, wie Skraup fand, linksdrehend ist.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

12 *g* Allocinchoninsulfat wurden in 40 cm^3 3 f.-normaler Schwefelsäure gelöst, 50 cm^3 Wasser zugefügt und vierprocentige Kaliumpermanganatlösung zu je 5 cm^3 zugefügt, wobei die Entfärbung ziemlich gleichmäßig rasch erfolgt. Die Temperatur wurde durch Kühlen mit Eiswasser stets unterhalb +8° gehalten. Im ganzen wurden 356 cm^3 zugesetzt. Das Filtrat vom Manganschlamm wurde mit kohlensaurem Natron genau neutralisiert und eingedampft, wobei neben unorganischen Krystallen reichlich braune, harzige Massen zurückblieben.

Der geringe Theil der wässerigen Lauge wurde abgegossen und unter Zusatz sirupöser Phosphorsäure im Dampfstrome destilliert. Das Destillat wurde mit Barytwasser neutralisiert und gab nach Filtration von kohlensaurem Barium eine Krystallisation, die sich zum größten Theile als ameisensaures Salz erwies. Es trat nicht nur Reduction von Silbernitrat und Quecksilberchloridlösung ein, sondern ein Theil des Salzes, mit concentrierter Schwefelsäure erhitzt, entwickelte auch ein Gas, das mit blauer Flamme brannte. Auch die quantitative Analyse gab Zahlen, die besser für Ameisensäure als für Essigsäure stimmen.

0·1836 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·1534 *g* $BaCO_3$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für Bariumformiat	Berechnet für Bariumacetat	Gefunden
BaO	67·45	60·05	64·93

Der früher erwähnte harzige Rückstand sammt den von ihm umschlossenen Krystallen wurde mit warmem Alkohol

anhaltend behandelt, wobei schwach bräunlich gefärbtes Natriumsulfat ungelöst blieb. Der alkoholische Auszug wurde durch Destillation vom Alkohol befreit, der Rückstand blieb amorph.

Alle Versuche, Krystallisationen zu erzielen, blieben leider erfolglos, und nicht minder ungünstig verliefen wiederholte Versuche, die aus der alkoholischen Lösung durch absoluten Äther bewirkten amorphen Fällungen analysenrein zu erhalten. Schon das Verhalten der Substanzen beim Erhitzen zeigte, dass keine einheitliche Substanz vorlag. So trat mitunter schon beim Trocknen bei 100° Zerfließen der Substanz ein. Bisweilen trat aber auch erst bei 140 bis 150° Sintern ein und dann schmolz die Substanz bei etwa 200°. Nur einmal gelang es, eine Fraction zu erhalten, die ziemlich glatt, ohne vorher merklich sich zu verändern, bei 206° schmolz.

0·2279 *g*, bei 100° getrocknet, gaben 0·4870 *g* CO_2 und 0·1241 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C	58·28
H	6·10

Die Zahlen weichen also von den für Cinchotenin berechneten (C = 69·23, H = 6·40) sehr weit ab.

Die von der zunächstliegenden Fraction ausgeführte Analyse gab wieder eine beträchtlich höhere C-Zahl (C = 61·25, H = 6·42%).

Man begnügte sich schließlich damit, die qualitativen Eigenschaften mit Beziehung auf das Cinchotenin einigermaßen zu untersuchen.

Die amorphen, ockergelben, aus Alkohol durch Äther erhaltenen Fällungen zerfließen in wenig Wasser vollständig, auf Zusatz von mehr Wasser fallen jedoch harzige Massen aus, welche dann darin so gut wie unlöslich sind; hingegen bewirkt Zusatz von Kalilauge sofortige Lösung, während Kaliumcarbonat viel schwieriger löst. In dieser Richtung liegt also Ähnlichkeit mit dem Cinchotenin dennoch vor.

Oxydation von β-*i*-Cinchonin mit Kaliumpermanganat.

In ähnlicher Weise, wie eben für Allocinchonin beschrieben, wurden auch 10 *g* β-*i*-Cinchonin mit Kaliumpermanganat oxydiert. Anfänglich gieng die Entfärbung der Oxydationsflüssigkeit ungemein langsam vor sich. Erst als etwa 50 cm^3 Permanganatlösung zugefügt worden waren, trat ein Wechsel ein, indem die träge Reaction allmählich rascher zu verlaufen begann. Es wurden gleichfalls in Summe 356 cm^3 der vierprocentigen Permanganatlösung zugefügt. Das Filtrat vom Manganschlamm wurde hier direct nach Übersättigen mit Schwefelsäure im Dampfstrom destilliert. Das Destillat, mit Barytwasser neutralisiert, schied Bariumcarbonat ab, nach dessen Trennung durch Filtration ein Bariumsalz krystallisierte, das gleichfalls die vorerwähnten qualitativen Reactionen der Ameisensäure liefert.

Die quantitative Bestimmung lieferte eine Mittelzahl zwischen ameisen- und essigsaurem Baryt.

0·1535 *g* Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0·1267 *g* $BaCO_3$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für Bariumformiat	Berechnet für Bariumacetat	Gefunden
BaO........	67·45	60·05	64·14

Das β-Isocinchonin ist ohne Anwendung von Alkohol gereinigt worden; in diesem Falle kann also die Erniedrigung der Barytzahl von Essigsäure, die einer Verunreinigung entstammt, nicht herrühren.

Der Destillationsrückstand wurde mit Na_2CO_3 bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und mit Äther extrahiert.

Der Ätherextract brauchte 42 cm^3 $^1/_5$ normaler HCl zur Neutralisation, was 2·5 *g* Base entspricht, die sich als unverändertes β-*i*-Cinchonin identificieren ließen. Es krystallisierte das neutrale Chlorhydrat in seinen charakteristischen Formen und es gab, mit NaOH zerlegt, an Äther die Base ab, die nach dem Trocknen des Äthers auch daraus krystallisiert erhalten

wurde. Sie schmolz bei 127 bis 128°. Die wässerige Mutterlauge der Ätherausschüttelung wurde vom abgeschiedenen Manganoxydhydrat filtriert und letzteres mit Alkohol nachgewaschen, das Filtrat mit Schwefelsäure neutralisiert und eingedampft. Nach Abscheidung des unlöslichen Natriumsulfates blieb eine amorphe Masse zurück, die nicht weiter untersucht wurde.

Verhalten von Cinchonin, Allocinchonin, *α-i-* und *β-i-*Cinchonin gegen Kaliumpermanganat.

Bei den Versuchen wurde je 1 *g* Base, 4 cm^3 3 f. normale Schwefelsäure und vier-, beziehlich dreiprocentige Chamäleonlösung verwendet. Das Oxydationsmittel wurde in kleineren Antheilen zugefügt und immer erst dann, wenn Entfärbung eingetreten war. Die Temperatur wurde durch Eiswasser so geregelt, dass das Oxydationsgemisch nie über 8° erwärmt wurde, meist aber die Temperatur zwischen 4 bis 5° erhalten blieb.

Bei Cinchonin und Allocinchonin trat sofort Entfärbung ein und wurde schließlich ein Punkt erreicht, wobei die Rothfärbung längere Zeit anhielt. Der einzige Unterschied zwischen diesen beiden Basen bestand nur darin, dass bei Allocinchonin schließlich Schäumen eintrat, was möglicherweise auf Zersetzung der gebildeten Ameisensäure sich zurückführen ließe.

Abweichend hievon, aber untereinander ähnlich verhalten sich *α-* und *β-i-*Cinchonin. Die durch die anfänglich zugefügten Cubikcentimeter Permanganatlösung bewirkte Rothfärbung hält längere Zeit an. Wenn dann einmal der Oxydationsvorgang eingeleitet ist, geht die Entfärbung ziemlich gleichmäßig, jedoch unter außerordentlich starkem Schäumen vonstatten.

Die ausgeführten Versuchsreihen sind folgende:

A. Mit vierprocentiger Permanganatlösung.

Nach Minuten	sind an zugesetzter vierprocentiger Permanganatlösung verbraucht		
	bei Cinchonin	bei Allocinchonin	bei α-i-Cinchonin
1	—	10	—
2	10	—	—
3	—	20	—
4	15	—	-
5	—	—	5
6	20	25	—
8	25	—	6
10	31	28	7
14	37	33	10
16	38	—	15
18	bleibt weiter die Rothfärbung erhalten	36	20
20		37	24
25		41	32
30		42	37
33	—	bleibende Rothfärbung	38
			dann bleibt die Rothfärbung erhalten

B. Mit dreiprocentiger Permanganatlösung.

Nach Minuten	sind an zugesetzter Permanganatlösung verbrauch	
	bei Cinchonin	bei β-i-Cinchonin
1	10	—
2	20	—
3	25	—
5	30	—
6	32	—
7	34	—
9	36	10
10	38	—
12	40	15
15	43	20
18	45	25
23	48	28
27	bleibende Rothfärbung	35
32		42
40		48
		bleibende Rothfärbung

Die Zeit, nach welcher bei der Oxydation ein Stillstand deutlich wird, ist demnach beim Cinchonin und Allocinchonin ungefähr halb so groß wie beim α- und β-*i*-Cinchonin.

Da bei den letztgenannten Basen die Oxydation anfänglich äußerst träge verläuft, dann aber auffallend rascher wird, ist zu vermuthen, dass im Laufe der Oxydation nicht die Basen, sondern die erstentstandenen Oxydationsproducte weiter oxydiert werden. Diese Annahme steht mit der Beobachtung, dass bei den Oxydationen von α- und β-*i*-Cinchonin, mag sie wie immer verlaufen, stets erhebliche Mengen der Base unverändert bleiben und die erstrebten Oxydationsproducte in auffallend geringen Mengen nachweisbar sind, in Einklang.

Preis des ganzen Heftes: 4 K 30 h = 4 Mk. 30 Pfg.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Class
erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgend
vier gesonderten Abtheilungen, welche auch einzeln bezog
werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete d
Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physi
logie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Ge
logie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete
Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorolog
und Mechanik.

Abtheilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete
Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete
Anatomie und Physiologie des Menschen und
Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medic

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht al
in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abha
lungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis
gesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel
können durch die akademische Buchhandlung Carl Gero
Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Pre
bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile and
Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in
sonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Che
und verwandte Theile anderer Wissenschaften« hera
gegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang die
Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Aus
oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlu
enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung
gegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CXI. BAND. IV. UND V. HEFT.

JAHRGANG 1902. — APRIL UND MAI.

ABTHEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 2 TAFELN UND 9 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1902.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 4. und 5. Heftes April und Mai 1902 des CXI. Bandes, Abtheilung IIb der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CXI. BAND. IV. HEFT.

ABTHEILUNG IIb.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

IX. SITZUNG VOM 17. APRIL 1902.

Erschienen: Sitzungsberichte: Bd. CX, Abth. II b, Heft VIII und IX (October und November 1901); Abth. III, Heft VIII bis X (October bis December 1901). — Monatshefte für Chemie: Bd. XXIII, Heft II (Februar 1902); Register zum XXII. Band (1901).

Der Vorsitzende, Präsident E. Sueß, macht Mittheilung von dem Verluste, welchen die Classe durch das am 12. April l. J. erfolgte Hinscheiden ihres correspondierenden Mitgliedes, Herrn Prof. M. Alfred Cornu in Paris, erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Das w. M. Hofrath K. Rabl in Prag übersendet die Pflichtexemplare seines mit Subvention der kaiserlichen Akademie gedruckten Werkes: »Die Entwicklung des Gesichtes«, I. Heft.

Dr. Wolfgang Pauli und Dr. Peter Rona in Wien übersenden die erste Mittheilung ihrer mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie ausgeführten »Untersuchungen über die physikalischen Zustandsänderungen der Kolloide, I. Verhalten der Gelatine«, welche im II. Bande, Heft 1 bis 3, der »Zeitschrift für die gesammte Biochemie« erschienen ist.

Die Geschäftsführung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte in Karlsbad übersendet eine Einladung zu der am 21. bis 27. September d. J. in Karlsbad zusammentretenden 74. Versammlung.

Dankschreiben sind eingelangt

1. vom w. M. Prof. Uhlig in Wien für eine Subvention behufs geologischer Untersuchungen in den Karpathen;

2. von Prof. Paul Czermak in Innsbruck für eine Subvention zur Ausführung von luftelektrischen Föhnuntersuchungen;
3. von Prof. Anton Heimerl in Wien für eine Subvention zur Verfassung einer Monographie der Nyctaginaceen;
4. von Gustav Paganetti-Hummler in Wien für eine Subvention zu Höhlenforschungen auf den dalmatinischen Inseln;
5. von Custos-Adjunct Anton Handlirsch in Wien für eine Reisesubvention zu Studien für die Herausgabe eines Handbuches der Hemipterologie.

Das w. M. Hofrath Zd. H. Skraup legt eine im chemischen Institute der Universität Graz ausgeführte Untersuchung des Assistenten Karl Kaas vor, betitelt: »Über Cinchomeron- und Apophyllensäure« (II. Mittheilung).

Das c. M. Prof. G. Haberlandt in Graz übersendet eine Arbeit von Ferdinand Pischinger in Graz, welche den Titel führt: »Über Bau und Regeneration des Assimilationsapparates von *Streptocarpus* und *Monophyllaea*«.

Dr. Franz Ballner in Innsbruck übersendet eine Arbeit, welche den Titel führt: »Experimentelle Studien über die Desinfectionskraft gesättigter Wasserdämpfe bei verschiedenen Siedetemperaturen«.

Dr. Anton Lampa in Wien übersendet eine Arbeit, betitelt: »Elektrostatik einer Kugel, welche von einer concentrischen, aus einem isotropen Dielektricum bestehenden Kugelschale umgeben ist«.

Dr. Josef Tuma in Brünn übersendet eine Abhandlung mit dem Titel: »Eine Methode zur Vergleichung von Schallstärken und zur Bestimmung der Reflexionsfähigkeit verschiedener Materialien«.

Prof. W. Müller-Erzbach in Bremen übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Über das Wesen und über die Unterschiede der Adsorption«.

Dr. Josef Grünwald in Wien übersendet eine Abhandlung mit dem Titel: »Über die Ausbreitung elastischer und

elektromagnetischer Wellen in einachsig-krystallinischen Medien«.

Das c. M. Hofrath A. Bauer übersendet eine im Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien ausgeführte Arbeit, betitelt: »Autoxydationsproducte des Anthragallols (II. Mittheilung) von M. Bamberger und A. Praetorius.

Stud. phil. Otto Weininger in Wien übermittelt ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Zur Theorie des Lebens«.

Das w. M. k. u. k. Intendant Hofrath F. Steindachner überreicht eine Abhandlung von Custos Friedrich Siebenrock, betitelt: »Zur Systematik der Schildkrötengattung *Podocnemis* Wagl.«.

Prof. Dr. Rud. Wegscheider überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Über die stufenweise Dissociation zweibasischer Säuren«.

Das w. M. Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Berthold König: »Über die Einwirkung von Hydrazin auf Formisobutyraldol«.

Ferner überreicht derselbe eine Abhandlung von Dr. A. Jolles: »Ein vereinfachtes Verfahren zur quantitativen Eiweißbestimmung«.

Das w. M. Prof. Franz Exner legt folgende Abhandlungen vor:

I. »Eine einfache Methode zur directen Bestimmung von Dielektricitätsconstanten«, von Dr. J. Billitzer.
II. »Versuch einer Theorie der mechanischen und colloidalen Suspensionen«, von Dr. J. Billitzer.
III. »Einige Versuche über Leitung und Rückstandsbildung in Dielektricis«, von Dr. E. v. Schweidler.
IV. »Einige Fälle der Energieverwandlung bei der Ladung von Condensatoren«, von Dr. E. v. Schweidler.

V. »Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektricität. X. Über ein mechanisch registrierendes Elektrometer für luftelektrische Messungen«, von Dr. H. Benndorf.

Das w. M. Hofrath Prof. Sigm. Exner überreicht eine Abhandlung von Dr. C. Storch, Professor am k. u. k. Militär-Thierarznei-Institute und der Thierärztlichen Hochschule in Wien, betitelt: »Beiträge zur Kenntnis des Caseinogens der Eselinmilch«.

Das w. M. Hofrath J. Hann überreicht eine Abhandlung: »Zur Meteorologie des Äquators. Nach den Beobachtungen am Museum Goeldi in Pará«.

Das w. M. Prof. R. v. Wettstein legt eine Arbeit von Dr. Alexander Zahlbruckner in Wien vor, betitelt: »Studien über brasilianische Flechten«.

Das w. M. Hofrath G. Tschermak legt eine Arbeit von Prof. A. Pelikan in Prag vor: »Beiträge zur Kenntnis der Zeolithe Böhmens. — 1. Ein neues Vorkommen von Groß-Priesen«.

Das w. M. Prof. K. Grobben legt das von Dr. A. Voeltzkow in Straßburg der kaiserlichen Akademie gespendete 4. Heft des 26. Bandes der »Abhandlungen der Senckenbergischen Naturforschenden Gesellschaft« vor, worin sich die Fortsetzung der »Wissenschaftlichen Ergebnisse der Reisen in Madagaskar und Ostafrika in den Jahren 1889 bis 1895« des Spenders befindet.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Belar, Albin: Die Erdbebenwarte. I. Jahrgang, 1901—1902. Laibach, 1901—1902; 8°.

Bordage, Edmond: Sur la possibilité d'édifier la géométrie euclidienne sans le postulatum des parallèles. Saint-Denis (Réunion), 1902; 8°.

Dirección general de Estadística de la Provincia de Buenos Aires: Boletin mensual, Nr. 1, 2, 3, 7, 8, 9, 10, 15, 16, 17.

Hippauf, Hermann: Die Rectification und Quadratur des Kreises. 1901; 8⁰.

Loewenthal, N.: Questions d'Histologie. La cellule et les tissus au point de vue général. Paris, 1901; klein 8°.

Machado, Virglio: A medicina na exposição universal de Paris em 1900. Lissabon, 1901; 8⁰.

Machado, Virglio: As applicações medicas e cirurgicas da electricidade. Lissabon, 1895; 8⁰.

— L'identité entre les lois de Pflüger et celles de Brenner, prouvée par ma découverte de la double polarisation. Lissabon, 1892; 8⁰.

— O exame do coração no vivo pelos raios X. Lissabon, 1900; 4⁰.

— O exame dos doentes pelos raios X. Lissabon, 1898; 4⁰.

Riefler, S.: Das Nickelstahl-Compensationspendel D. R. P. Nr. 100870. München, 1902; 8⁰.

Spariosu, Basil: Über die Ursache der Wettertrübungen als Grundlage einer Wetterprognose. Mostar, 1902; 8⁰.

Stiatessi, Raffaello: Nuovo sismoscopio elettrico e nuovo sismografo fotografico. Pavia, 1902; 8⁰.

Universität in Aberdeen: Aberdeen University Studies, Nr. 4 und 5.

Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Aldol aus Isobutyr- und Formaldehyd

von

Berthold König.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. April 1902.)

Nach den Arbeiten von Curtius und seinen Schülern[1] wirkt Hydrazinhydrat auf Aldehyde unter Wasserabspaltung so ein, dass zwei Molecüle Aldehyd mit einem Molecül Hydrazinhydrat in Reaction treten:

$$\begin{matrix} R.\mathrm{CH}\,\mathrm{O}+\mathrm{H_2}.\,\mathrm{N} \\ R.\mathrm{CH}\,\mathrm{O}+\mathrm{H_2}.\,\mathrm{N}.\mathrm{H_2O} \end{matrix} = \begin{matrix} R.\mathrm{CH}=\mathrm{N} \\ R.\mathrm{CH}=\mathrm{N} \end{matrix} + 3\,\mathrm{H_2O},$$

wobei also ein symmetrisches Aldazin entsteht.

Im Hinblicke auf diese und zwei im Laboratorium des Hofrathes Lieben von Franke ausgeführte Arbeiten[2] unternahm ich es auf Anregung des Herrn Hofrathes Lieben, die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Aldol[3] aus Isobutyr- und Formaldehyd zu studieren.

Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf dieses Aldol, den 2, 2-Dimethyl-3-oxypropionaldehyd, sollte zeigen, ob auch hier die von Franke beobachtete Reaction der vorausgehenden

[1] Journal für prakt. Chemie, *39*, 43; *44*, 103; *50*, 508.

[2] Monatshefte für Chemie, XIX, 578; XX, 556.

[3] Ebenda, XXI, 216.

Aufspaltung des Aldols und der nachfolgenden Wechselwirkung des Hydrazins mit den Aldolcomponenten (den Aldehydmolecülen) eintritt, oder das Hydrazin mit den beiden Aldehydsauerstoffen zweier unzerlegten Aldolmolecüle zur Reaction gelangt.

20 *g* des frisch dargestellten Aldols wurden mit der entsprechenden Menge Hydrazinhydrats (zwei Molecüle Aldol auf ein Molecül Hydrazinhydrat) oder vielmehr mit Hydrazinsulfat und der berechneten Menge concentrierter Sodalösung zusammengebracht.

Die auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmenden Aldolstückchen zeigten während der ersten Minuten keine Veränderung, färbten sich aber bald stellenweise schwefelgelb, und allmählich nahmen immer größere Partieen diese Farbe an. Das Thermometer zeigte stets unverändert die Zimmertemperatur. Nachdem das Reactionsgemisch über Nacht gestanden war, hatte sich eine gelbliche, ölige Schichte gebildet in welcher aber noch Aldolstückchen schwammen.

Um ein rascheres und vollständiges Einwirken der noch festen Aldoltheilchen zu veranlassen, erwärmte ich den Kolben auf dem Wasserbade auf circa 85°, bei welcher Temperatur das Aldol schmelzen musste.

Nach einstündigem Erwärmen wurde die gelbe, ölige Schichte in Äther aufgenommen und von der wässerigen Schichte getrennt, die gelbe, ätherische Lösung mit geglühter Pottasche getrocknet und hierauf die Hauptmenge des Äthers durch Destillation entfernt.

Der dickflüssige Rückstand der ätherischen Lösung wurde einer Vacuumdestillation zu unterwerfen versucht, wobei bei einer Temperatur von 30° und dem Drucke von 25 *mm* einige wasserhelle Tropfen (Wasser) übergiengen, während der Kolbeninhalt zu einer gelblichen Masse erstarrte, die auf dem Wasserbade nicht schmolz. Daraufhin wurde die Destillation unterbrochen.

Die feste Substanz wurde nun in Alkohol gelöst und krystallisierte beim Abdunsten desselben in großen Platten, die auf einem Thonteller abgepresst und mit Petroläther gewaschen wurden, da sie sich in diesem schwer löslich zeigten. Eine

Probe der so erhaltenen, immerhin noch unreinen Substanz von gelblichweißer Farbe zeigte den Schmelzpunkt 133·5°.

Mit je 1 *g* Substanz stellte ich Destillationsversuche an.

Die Substanz destillierte bei 165° und 25 *mm* Druck unter heftigem Stoßen und Bildung dichter Nebel, so dass sich das Vacuum bedeutend verschlechterte und die Destillation unterbleiben musste. Während die zur Destillation verwendete Substanz einen schwachen Geruch hatte, zeigten das Destillat und der Rückstand einen sehr starken aminartigen (an die Condensationsproducte des Isobutyraldehydes mit Aminen erinnernden) Geruch.

Unter gewöhnlichem Druck destilliert ein kleiner Theil der Substanz bei circa 190° ohne merkliches Stoßen als gelbe Flüssigkeit. Hiebei war ebenfalls Nebelbildung schon unterhalb der angegebenen Temperatur bemerkbar. Der größere Theil der Substanz blieb als dunkler fester Körper zurück. Destillat und Rückstand besaßen denselben durchdringenden Geruch wie die Producte der Vacuumdestillation.

Da eine Reinigung des Einwirkungsproductes durch fractionierte Destillation nicht erzielt werden konnte, versuchte ich, die Substanz durch Umkrystallisieren zu reinigen. Sie wurde in Alkohol gelöst, zur Entfärbung mit Thierkohle behandelt und in der Vacuumglocke zum Krystallisieren gebracht. Der Krystallbrei wurde an der Saugpumpe von der Mutterlauge befreit (Schmelzpunkt der Krystalle 141°), in Aceton, worin er leicht löslich ist, aufgelöst. Die daraus krystallisierenden Platten wurden auf einem Thonteller abgepresst, mit Petroläther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Auf diese Weise erhielt ich ein farbloses krystallisiertes Product von dem Schmelzpunkte 150°, das ich zu den folgenden Analysen benützte.

I. 0·0755 *g* Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0·0631 *g* H_2O (= 0·007 *g* H) und 0·1652 *g* CO_2 (= 0·0451 *g* C).

II. 0·3475 *g* Substanz gaben 0·2990 *g* H_2O (= 0·0332 *g* H) und 0·7610 *g* CO_2 (= 0·2075 *g* C).

III. 0·1133 *g* Substanz gaben 0·104 *g* H_2O (= 0·01155 *g* H) und 0·2475 *g* CO_2 (= 0·0674 *g* C).

IV. 0·2175 *g* Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 23° und 754 *mm* Barometerstand 27·5 cm^3 feuchten Stickstoff (= 0·03075 *g* N).

V. 0·2125 *g* Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 23° und 743 *mm* Barometerstand 27·2 cm^3 feuchten Stickstoff (= 0·0300 *g* N).

Das entspricht in 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet auf $C_{10}H_{20}O_2N_2$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	59·7	59·7	59·5	—	—	60
H	9·27	9·6	10·2	—	—	10
N	—	—	—	14·14	14·1	14
O	—	—	—	16·16	16·2	16

Die Verbrennungsanalysen ergaben somit einen Körper $(C_5H_{10}ON)_m = m.100$. Um nun den Coefficienten *m* festzustellen, wurden Moleculargewichtsbestimmungen der Substanz vorgenommen:

α) Durch Gefrierpunktserniedrigung.

0·3792 *g* Substanz erniedrigten den Gefrierpunkt von 14·471 *g* Benzol (Concentration der Lösung 26·2‰) um 0·64°, woraus sich das Moleculargewicht der Substanz zu 209·1 berechnen lässt.

β) Durch Siedepunktserhöhung.

0·1842 *g* Substanz erhöhten den Siedepunkt von 19·463 *g* Benzol (Concentration der Lösung 9·48‰) um 0·12°, woraus sich das Moleculargewicht 205·4 ergibt.

Diesen Bestimmungen zufolge ist der Coefficient

$$m = 2,$$

und wir müssen der Substanz die empirische Formel

$$C_{10}H_{20}O_2N_2$$

zuerkennen.

Wenn ihr die Constitution eines Aldazins zukommt, dürfte ihre Bildung im Sinne der folgenden Gleichung statthaben:

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_2OH}{|}}{C}}-CH\boxed{O+H_2}N.N\boxed{H_2;\ H_2O+O}HC-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_2OH}{|}}{C}}-CH_3 =$$

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_2OH}{|}}{C}}-CH=N-N=HC-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_2OH}{|}}{C}}-CH_3+3H_2O$$

Bis-propion-(2, 2-dimethyl-3-oxy)-aldazin.

Um zu entscheiden, ob ein Aldazin oder ein Pyrazolinderivat vorliegt, wurde die Einwirkung von Säuren auf den Körper $C_{10}H_{20}O_2N_2$ eingehend untersucht. Ist er ein Aldazin, so muss er durch Säuren in seine Componenten aufgespalten werden, als Pyrazolinderivat aber sich gegen Säuren beständig erweisen.

Das Verhalten des Einwirkungsproductes $C_{10}H_{20}O_2N_2$ gegen verdünnte Schwefelsäure.

5·3 *g* Substanz wurden in 15procentiger Schwefelsäure gelöst und die intensiv gelbe Lösung zwei Stunden lang auf dem Wasserbade auf einer Temperatur von circa 90° gehalten. Die Lösung trübte sich, es schieden sich kleine Krystalle (Hydrazinsulfat) aus. Nach mehrstündigem Stehen wurde sie ausgeäthert, die ätherische Schichte mit geglühter Pottasche getrocknet und der Äther im Vacuum abgedunstet. Es hinterblieben aus der ätherischen Lösung farblose Krystallmassen, welche den Schmelzpunkt 92° zeigten, also mit dem Aldol (Schmelzpunkt 90°) identisch waren, während die wässerige Schichte beim Einengen immer mehr Krystalle absonderte, welche durch Aussehen, Schwerlöslichkeit in Wasser und Fällen einer Lösung reiner Krystalle durch Baryumnitrat als Hydrazinsulfat erkannt wurden. Es hatte sich etwa 1 *g* Aldol und 1·7 *g* Hydrazinsulfat ergeben; die Wechselwirkung ist also nicht ausschließlich im Sinne der Gleichung

$$C_{10}H_{20}O_2N_2 + 2\,H_2O + H_2SO_4 = \underset{\text{Aldol}}{2\,C_5H_{10}O_2} + \underset{\text{Hydrazinsulfat}}{NH_2.NH_2.H_2SO_4}$$

verlaufen, sondern es haben sich auch noch Nebenreactionen vollzogen. Die wässerige Schichte hinterließ denn auch einen harzartigen, nach Malz riechenden, klebrigen Rückstand, der nicht gereinigt und daher auch nicht untersucht werden konnte.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf den Körper $C_{10}H_{20}O_2N_2$ ist somit einer der Beweise dafür, dass wir ein Aldazin vor uns haben.

Das Verhalten des Einwirkungsproductes $C_{10}H_{20}O_2N_2$ gegen Chlorwasserstoffsäure.

In dieser Richtung wurden drei Versuche angestellt, welche die Einwirkung von

1. wässeriger Salzsäure auf die wässerige Lösung des Aldazins;
2. gasförmigem, trockenem HCl auf $C_{10}H_{20}O_2N_2$ in alkoholischer Lösung;
3. gasförmigem, trockenem HCl auf die in Benzol gelöste Substanz klarlegen sollten.

1.

6·3 *g* Substanz wurden in 10 cm^3 Wasser gelöst und mit 25 cm^3 einer 18procentigen wässerigen Salzsäure vier Stunden hindurch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Es bildeten sich zwei Schichten: die obere, gelbliche zeigte ölige Consistenz, die untere, wässerig-salzsaure Schichte war in der Hitze klar, trübte sich aber beim Abkühlen (Ausscheidung eines krystallinischen Pulvers). Der Kolbeninhalt wurde ausgeäthert, die ätherische Schichte von der wässerigen geschieden und beide Lösungsmittel im Vacuum abgedunstet.

Die wässerige Schichte hinterließ einen gelben Krystallbrei, der von anhaftender Feuchtigkeit und HCl über H_2SO_4 und KOH befreit wurde. Das resultierende gelbe Krystallpulver wurde durch wiederholtes Waschen mit kleinen Mengen von Alkoholäther und Abpressen auf der Thonplatte fast farblos.

Um nun zu bestimmen, ob in diesem Pulver das Chlorhydrat eines Pyrazolinderivates oder des Hydrazins vorliegt, wurde der Chlorgehalt desselben ermittelt:

0·4163 *g* Substanz gaben, in schwach salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat gefällt, 1·0796 *g* AgCl, das ist 0·26697 *g* Cl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf		
		$N_2H_4.2HCl$	$N_2H_4.HCl$	$C_{10}H_{20}O_2N_2.HCl$
Cl (=35·37)..	64·13	67·54	51·79	14·99

Diese Analyse ergibt also, dass die wässerige Lösung Hydrazinbichlorhydrat enthielt, welches jedoch durch Spuren von Aldol, vielleicht auch durch Monochlorhydrat verunreinigt war.

Aus der ätherischen Lösung hinterblieb eine gelbliche, dickflüssige, in Alkohol leicht lösliche Substanz. Sie wurde auf einen Thonteller gebracht und über H_2SO_4 getrocknet, wobei sie nach einigen Tagen theilweise krystallisierte. Die Krystalle waren aber von einer klebrigen, harzartigen Masse umgeben und lieferten nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkoholäther eine in trockenem Zustande gelblich-weiße Substanz von dem Schmelzpunkte 69° (Aldol, reinst, Schmelzpunkt 89 bis 90°, bei schwacher Verunreinigung schmilzt es aber 15 bis 20° tiefer). Die harzartige, auch bei dem folgenden Versuche mit alkoholischer Salzsäure entstehende Substanz war in Wasser unlöslich und betrug gegen neun Procent des aus der ätherischen Lösung gebliebenen Rückstandes.

2.

Beim Einleiten von trockener Chlorwasserstoffsäure in die farblose alkoholische Lösung der Verbindung $C_{10}H_{20}N_2O_2$ trat sofort Gelbfärbung ein. Nach beendetem Einleiten des Gases wurde die Hälfte des Alkohols abdestilliert und die zurückgebliebene, heiße Lösung in eine Krystallisierschale gegossen, worauf man eine deutliche Trübung (infolge einer Krystallabscheidung aus der gesättigten abgekühlten Lösung) und Absonderung öliger Tropfen an der Oberfläche beobachten konnte. Nach zweitägigem Stehen war die Flüssigkeit in zwei Schichten geschieden. Nach Zufügen von Äther erhielt ich eine schwachgelbliche ätherische und eine dunkelgelbe stark salzsaure Schichte.

Die ätherische Schichte hinterließ eine gelbe, harzige Substanz, die nicht krystallisierte.

Nachdem die aus der dunkelgelben Schichte erhaltenen Krystalle mit Alkohläther gewaschen worden und über H_2SO_4 und KOH eine Woche hindurch gestanden waren, wurde mit ihnen eine Chlorbestimmung vorgenommen:

0·4713 *g* Substanz gaben nach Zusatz einiger Tropfen HNO_3, mit $AgNO_3$ gefällt, 1·172 *g* AgCl, das ist 0·2898 *g* Cl und entspricht

in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf	
		$N_2H_4.2HCl$	$N_2H_4.HCl$
Cl........	61·5	67·54	51·79

Die dunkelgelbe Schichte enthielt also Hydrazinbi- und vielleicht auch -mono-Chlorhydrat.

3.

Dieser Versuch wurde deshalb unternommen, um feststellen zu können, ob gasförmiger Chlorwasserstoff auf das in dem wenig dissociierenden Benzol gelöste Einwirkungsproduct $C_{10}H_{20}O_2N_2$ ebenso wirkt als im vorhergehenden Falle, oder vielleicht eine Umlagerung des Productes in ein Pyrazolinderivat bewerkstelligt.

Beim Einleiten von HCl in das Aldazin in Benzollösung fiel sofort ein weißer krystallinischer Niederschlag aus, von welchem die Lösung an der Saugpumpe abgesaugt wurde. Nachdem diese Krystalle mehrere Tage über H_2SO_4 und festem KOH gestanden waren, wurde ihr Chlorgehalt ermittelt.

0·1705 *g* Substanz gaben, in schwach salpetersaurer Lösung mit $AgNO_3$ gefällt, 0·4628 *g* AgCl, gleich 0·1144 *g* Cl, das entspricht in 100 Theilen der Substanz:

	Gefunden	Berechnet auf $N_2H_4.2HCl$
Cl.........	67·1	67·54

Aus der Benzollösung hinterblieb nach dem Abdunsten des Benzols ein gelblicher Körper, der in trockener Luft erhärtete und den Schmelzpunkt 85° zeigte (reinstes Aldol Schmelzpunkt 89 bis 90°).

Die Einwirkung von HCl auf den Körper $C_{10}H_{20}O_2N_2$ ergab somit in allen drei Fällen eine Aufspaltung desselben in Hydrazinbichlorhydrat (respective -Monochlorhydrat) und Aldol (theilweise Aldehydharz?). Es muss also dem Einwirkungsproducte von Hydrazinhydrat auf Dimethyloxypropionaldehyd die Constitution eines Aldazins zugeschrieben werden. Hieraus ersieht man, dass Hydrazinhydrat auf einen Oxyaldehyd ebenso einwirkt wie auf einen Aldehyd.

Das Dimethyloxypropionaldazin

(Bis-oxytertiärbutylazimethylen)

$$
\begin{array}{ccccc}
 & CH_2OH & & & CH_2OH & \\
 & | & & & | & \\
CH_3- & C & -CH=N-N=HC- & & C & -CH_3 \\
 & | & & & | & \\
 & CH_3 & & & CH_3 &
\end{array}
$$

ist ein in reinem Zustande in farblosen Drusen krystallisierender Körper von dem Schmelzpunkte 151° (reinst).[1] Es besitzt einen eigenartigen schwachen Geruch und färbt selbst in sehr verdünnter salzsaurer Lösung Holzstoff intensiv gelb (Wirsing'sche Reaction von Pyrazolin), gibt sogar mit Kaliumpermanganatlösung eine rubinrothe, dem Farbstoffe Brillantpurpurin ähnliche Färbung (Knorr's Reaction auf Pyrazoline). Hieraus ersieht man, dass die Aldazine die angeblich für die Pyrazoline charakteristischen Eigenschaften[2] theilweise zeigen, worauf auch Franke[3] hingewiesen hat. Das Dimethyloxypropionaldazin ist sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, löslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Es kann nicht destilliert werden, da es sich vor der Siedetemperatur zersetzt, ist aber bei gewöhnlicher

[1] Schon eine kleine Verunreinigung drückt wie beim Aldol den Schmelzpunkt um 15 bis 20° herab.

[2] Journal für prakt. Chemie, *50*, 540 (Wirsing's Reaction). — Berichte der Deutschen chem. Ges., *26*, 100 (Knorr'sche Reaction).

[3] Monatshefte für Chemie, XIX, 581.

Temperatur in trockener Luft vollkommen beständig; feuchte, säurehältige Luft zersetzt es langsam, wobei eine wässerige Lösung des Aldazins sowohl den Geruch nach Aminen (wie bei der Destillation!), als auch deutlich nach Ammoniak erkennen lässt.

Umlagerungsversuche des Aldazins in ein Pyrazolinderivat

wurden mehrere angestellt, von denen einer die Wechselwirkung von geschmolzener Maleïnsäure bei 130° mit dem Aldazin $C_{10}H_{20}O_2N_2$ behandelte und ein Pyrazolinderivat zu ergeben scheint. Es bildet sich nämlich eine rothe, in reinem Zustande gelbe, maleïnsaure Verbindung vom Schmelzpunkte 121°, die sich bei 150° zersetzt und wahrscheinlich aus einem Molecül Pyrazolin und einem Molecül Maleïnsäure besteht. Die mittels Alkali aus diesem Salze abgespaltene Base von gelblicher Farbe und aromatisch-aminartigem Geruche wurde nur in geringer Ausbeute erhalten und ist schwer zu isolieren. Es wird mir vielleicht später möglich sein, über diese Versuche Mittheilung zu machen.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Hofrath Prof. Ad. Lieben, meinen innigsten Dank für die mir bei der Ausführung dieser Arbeit gütigst ertheilten Rathschläge auszusprechen. Auch Herrn Dr. C. Pomeranz fühle ich mich verpflichtet, für die Förderung meiner Arbeit wärmstens zu danken.

Über die Verseifungsgeschwindigkeit von Monose- und Bioseacetaten

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1902.)

In der von Skraup und mir veröffentlichten Arbeit über »Synthetische Versuche mit Acetochlorglucose und Acetochlorgalaktose«[1] haben wir mitgetheilt, dass diese beiden Stoffe in ätherischer Lösung, gleichzeitig mit Silbernitrat und metallischem Natrium behandelt, sich verschieden verhalten. Während bei der Acetochlorglucose das Chlor durch die Nitrogruppe ersetzt und die Tetracetylnitroverbindung gebildet wird, ist dies bei der Acetochlorgalaktose nicht der Fall, sondern bei dieser wird das Chlor durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Möglicherweise wird auch bei der Acetochlorgalaktose zunächst die Tetraacetylnitroverbindung gebildet, diese aber durch Natriumhydroxyd, das durch die Luftfeuchtigkeit entstanden sein kann, verseift, während diese partielle Verseifung bei der Tetraacetylnitroglucose nicht eintritt, so dass unter dieser Annahme diese beständiger erscheint als die analoge Galaktoseverbindung. Wenn dies der Fall ist, müsste auch die Verseifungsgeschwindigkeit, die der Beständigkeit eines Esters ja umgekehrt proportional ist, der Acetylgalaktosederivate größer sein als der Acetylglucosederivate.

Um dies festzustellen, wurden deshalb zunächst die Verseifungsgeschwindigkeiten der isomeren Pentacetylglucosen und des Galaktosepentacetats gemessen.

[1] Monatshefte für Chemie, XXII, 1037 (1901).

Da diese Verseifung eine bimoleculare Reaction ist, so gilt für die Reactionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x),$$

woraus sich ergibt:

$$k = \frac{1}{(a-b)t} \cdot ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}.$$

Nach dieser Formel wurden die Reactionsgeschwindigkeiten in den einzelnen Zeiten berechnet. Es zeigte sich nun, dass die Reactionsgeschwindigkeit nicht constant ist, sondern dass die Geschwindigkeit sich ändert, kleiner wird und manchmal auf die Hälfte des Anfangswertes sinkt. Das bei der Verseifung entstandene Natriumacetat wirkt jedenfalls hemmend auf die Reactionsgeschwindigkeit; nach den genauen Bestimmungen von Arrhenius[1] beträgt aber diese Erniedrigung nur circa 0·3%, und kann daher bei den in Rede stehenden Acetaten das Abnehmen der Reactionsgeschwindigkeit nicht dem Einfluss des bei der Verseifung entstandenen Neutralsalzes allein zugeschrieben werden.

Man muss daher annehmen, dass die Verseifung der einzelnen Acetylgruppen nicht gleichmäßig erfolgt, sondern dass wenigstens eine rascher verseift wird als die andere, was ja mit der Thatsache übereinstimmen würde, dass bei der Chlorierung oder Nitrierung der Pentacetate und bei der von Skraup und mir[2] beobachteten partiellen Verseifung der Acetochlorgalaktose gerade nur eine Acetylgruppe in Reaction tritt. Ein Beweis für diese Auffassung ist der Umstand, dass ich bei der Messung der Verseifungsgeschwindigkeit der von Skraup und mir[2] dargestellten Tetraacetylgalaktose, bei der eben jene eine bewegliche Gruppe entfernt ist, nahezu constante Zahlen erhielt.

Es zeigte sich ferner, dass die Werte für die Reactionsgeschwindigkeit bei der Acetylverbindung der Glucose kleiner

[1] Zeitschr. für physikal. Chemie, I, 110 (1887).
[2] Monatshefte für Chemie, XXII, 1037 (1901).

sind als bei den Acetylverbindungen der Galaktose. Man kann daher annehmen, dass eben diese eine bewegliche Acetylgruppe bei dem Glucoseacetat fester gebunden ist als bei dem Galaktoseacetat und letztere daher reactionsfähiger erscheint. Unter dieser Annahme lässt sich auch erklären, warum die Acetochlorglucose, nicht aber die Acetochlorgalaktose eine Tetraacetylverbindung gibt, indem durch das in Äther suspendierte Natriumhydroxyd — wie oben angenommen wurde — eine partielle Verseifung der Tetraacetylnitrogalaktose eintritt, die Tetraacetylnitroglucose unter gleichen Umständen aber beständig ist. Sowohl bei der Verseifung von den Pentacetaten, als auch der Tetracetylchlorverbindungen gaben die Galaktosederivate höhere Werte für die Verseifungsgeschwindigkeit als die Glucosederivate. Ein erheblicher Unterschied zwischen den isomeren Glucosepentacetaten wurde nicht beobachtet. Der interessante Vergleich zwischen den Tetraacetylzuckern — nach Gesagtem sollten nach Eliminierung der beweglichen Acetylgruppen die Tetraacetylglucose gleichfalls constante, und zwar dieselben Werte geben als die Tetraacetylgalaktose — musste unterbleiben, da es nicht gelingen wollte, die Tetraacetylglucose darzustellen. Diese dargelegte Verschiedenheit zwischen Galaktose- und Glucoseacetaten müsste sich dann entsprechend, wenn auch nicht in so prägnanter Weise zwischen den Milchzucker- und Maltoseoctacetaten finden, die ja aus einem Glucose- und einem Galaktosereste, beziehungsweise zwei Glucoseresten bestehen.

Und in der That zeigte sich, dass das Milchzuckeracetat rascher verseift wird als das Maltoseacetat. Vergleichsweise wurde noch die Verseifungsgeschwindigkeit des Saccharoseacetats gemessen. Diese liegt zwischen der des Laktose- und Maltoseacetats, aber näher der des ersteren.

Schließlich sei noch erwähnt, dass es gelang, bei der Darstellung der Acetochlorgalaktose[1] diesen Körper in etwa erbsengroßen Krystallen zu erhalten. Herr Dr. J. A. Ippen hatte die Liebenswürdigkeit, diese zu untersuchen, wofür ihm auch an dieser Stelle gedankt sei. Er theilt hierüber Folgendes mit:

[1] Monatshefte für Chemie, XXII, 1037 (1901).

»Die Krystalle von Tetraacetylchlorgalaktose, die zum Messen bestimmt waren, zerfließen leider an der Luft, wobei sie sich bräunen.

Durch Beobachtung einiger Krystalle unter dem Mikroskope wurden dieselben als optisch rhombisch bestimmt.

Sie erwiesen sich als Combinationen von:

$$\infty P \breve{\infty} . \infty P \bar{\infty} . \infty P . \infty P n . P \breve{\infty}.$$

Eine Zeichnung kann nicht gegeben werden, da die Messungen der Winkel nicht genug sicheren Anhalt dafür liefern.«

Experimenteller Theil.

Die Messung der Verseifungsgeschwindigkeit wurde in der Weise vorgenommen, dass eine bestimmte Menge einer circa $^1/_{60}$ normalen Acetatlösung durch Natronlauge von verschiedenen Concentrationen, die in kleinem Überschusse vorhanden war, bei constanter Temperatur von 12, beziehungsweise 14° in einem ausgedämpften Erlmayerkolben verseift wurde, nachdem beide Lösungen auf die bestimmte Temperatur vorgewärmt waren. Die Acetatlösung wurde durch Auflösen von 0·61 *g* der betreffenden Pentacetate, Acetochlorverbindungen und der Tetraacetylgalaktose, und 0·4 *g* der Bioseoctacetate in 100 cm^3 96procentigem Alkohol dargestellt.

96procentiger Alkohol konnte verwendet werden, da, wie ein Versuch ergab, selbst nach 48stündigem Stehen der Lösung keine Verseifung eingetreten war.

Die Natronlauge wurde durch Auflösen von metallischem Natrium jedesmal frisch dargestellt.

Gleich nach dem Zusammenbringen der Lösungen wurde der Anfangstiter der Lauge (a) bestimmt, dann in bestimmten Zeitintervallen ϑ die basischen Titer T durch Herauspipettieren von je 5 *cm* gemessen. Der Endtiter b wurde theoretisch berechnet, um den Einfluss der etwa aus dem Zucker durch Kalilauge entstandenen Säuren auszuschließen. Mit k ist die Reactionsgeschwindigkeit bezeichnet.

Nun sei noch einiges über die Darstellung der verschiedenen Acetate gesagt.

Während die Darstellung der verwendeten Pentacetate, der Acetochlorverbindungen und der Tetraacetylgalaktose nach den bekannten Vorschriften erfolgte, stellte ich das Laktose- und Maltoseoctacetat nicht genau nach der von Herzfeld[1] und Schmöger[2] gegebenen Vorschrift dar, sondern modificirte dieselbe etwas. Es wurden je 10 *g* der betreffenden Biose mit 5 *g* geschmolzenem Natriumacetat in 150 cm^3 Essigsäureanhydrid suspendiert, unter Umschwenken erhitzt bis alles gelöst war — hiedurch wurde die heftige Reaction vermindert — und dann noch circa 15 Minuten gekocht. Das Reactionsproduct wurde dann einigemal mit Alkohol eingedampft, um das überschüssige Anhydrid zu entfernen, und dann auskrystallisieren gelassen. Der Krystallbrei wurde nun abgesaugt und mit lauwarmem Wasser gewaschen, um das Natriumacetat zu entfernen.

Durch weiteres Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich das Laktoseoctacetat vom constanten Schmelzpunkt 98°, das Maltoseoctacetat vom constanten Schmelzpunkt 152°.

Das Saccharoseoctacetat wurde nach der Vorschrift von Herzfeld und Niedschlag,[3] beziehungsweise Königs[4] dargestellt, indem ein Theil Zucker mit vier Theilen geschmolzenem Natriumacetat erhitzt wurde, bis alles gelöst war. Das Reactionsgemisch wurde in Wasser gegossen und so lange mit Wasser in Berührung gelassen, bis der ursprüngliche Sirup spröde geworden war.

Als ich diese trockene Masse in der Hitze in Weingeist löste, krystallisierte nichts aus. Eine Krystallisation zu erhalten, gelang nur durch Einimpfen von Krystallen, die Herr Prof. Königs in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt hatte. Es sei hiefür an dieser Stelle Herrn Prof. Königs der beste Dank ausgesprochen.

[1] Berl. Ber., *13*, 266 (1880); Annalen, *220*, 218.

[2] Berl. Ber., *25*, 1453 (1892).

[3] Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie, *37*, 422.

[4] Berl. Ber., *34*, 4347 (1902).

Versuchsreihen.

I. Glucose- und Galaktosepentacetate.

1. Acetatlösung 10 cm^3.

$^n/_{26}$ Natronlauge 25 cm^3, $t = 12°$.

Glucosepentacetat			Galaktosepentacetat		
ϑ	T	k	ϑ	T	k
0	12·6	—	0	12·6	—
2	10·15	1·101	2	9·3	1·883
5	9·10	0·820	5	7·6	1·457
10	7·8	0·681	10	7·0	0·910
15	7·2	0·564	15	6·1	0·831
∞	2·7	—	∞	2·7	—

2. Acetatlösung 10 cm^3.

$^n/_{46·6}$ Natronlauge 50 cm^3, $t = 12°$.

Glucosepentacetat vom Schmelzpunkte 132°						Glucosepentacetat vom Schmelzpunkte 112°					
Versuch I			Versuch II			Versuch I			Versuch II		
ϑ	T	k	ϑ	T	k	ϑ	T	k	ϑ	T	k
0	7·5	—	0	7·4	—	0	7·4	—	0	—	—
5	5·6	1·392	5	5·6	1·432	5	5·5	1·547	5	5·5	1·547
10	4·7	1·416	10	4·8	1·297	10	4·8	1·293	10	4·7	1·366
15	4·5	1·077	15	4·3	1·214	15	4·4	1·139	15	4·2	1·308
20	4·1	1·021	25	4·0	0·906	25	4·0	0·907	25	4·0	0·907
40	3·4	0·940	35	3·6	0·888	40	3·5	0·839	40	3·4	0·915
60	3·0	0·923	—	—	—	60	3·1	0·819	∞	2·5	—
∞	2·5	—	∞	2·5	—	∞	2·5	—	—	—	—

Galaktosepentacetat					
Versuch I			Versuch II		
ϑ	T	k	ϑ	T	k
0	7·4	—	0	7·4	—
5	4·6	2·972	5	4·7	2·771
12	4·1	1·757	10	4·3	1·831
20	3·8	1·319	20	3·8	1·319
30	3·3	1·334	30	3·3	1·334
50	3·0	1·104	50	3·0	1·104
90	2·7	0·975	90	2·7	0·975
∞	2·5	—	∞	2·5	—

3. Acetatlösung 10 cm^3.

$n/_{50}$ Natronlauge 50 cm^3, $t = 14°$.

Glucosepentacetat vom Schmelzpunkte 112°			Galaktosepentacetat		
ϑ	T	k	ϑ	T	k
0	7·5	—	0	7·5	—
2	6·1	2·184	2	5·4	3·807
5	5·4	1·678	5	4·55	2·686
10	4·4	1·475	10	4·0	1·937
15	4·1	1·541	15	3·3	2·070
20	3·6	1·250	20	3·0	1·940
∞	2·0	—	∞	2·0	—

4. Acetatlösung 20 cm^3.

$^{n}/_{103}$ Natronlauge 200 cm^3, $t = 12°$.

Glucosepentacetat vom Schmelzpunkt 112°			Glucosepentacetat vom Schmelzpunkt 132°			Galaktosepentacetat		
ϑ	T	k	ϑ	T	k	ϑ	T	k
0	15·55	—	0	15·55	—	0	15·5	—
5	11·55	0·609	5	11·65	0·582	5	11·3	0·680
10	9·50	0·589	10	9·5	0·589	10	9·2	0·713
15	8·40	0·546	15	8·5	0·530	15	7·8	0·655
25	7·60	0·417	25	7·5	0·411	25	7·0	0·508
35	7·10	0·350	35	7·0	0·361	35	6·5	0·441
∞	3·55	—	∞	3·55	—	55	6·15	0·319

II. Tetraacetylchlorglucose und -Galaktose.

Acetatlösung 10 cm^3.

$^{n}/_{46·6}$ Natronlauge 50 cm^3, $t = 12°$.

Acetochlorglucose						Acetochlorgalaktose					
Versuch I			Versuch II			Versuch I			Versuch II		
ϑ	T	k	ϑ	T	k	ϑ	T	k	ϑ	T	k
0	13·45	—	0	13·45	—	0	13·4	—	0	13·4	—
—	—	—	2·5	9·45	1·859	2·5	9·0	2·189	2·5	8·95	2·220
5	8·20	1·472	5	8·25	1·444	5	7·3	2·165	5	7·3	2·165
10	6·75	1·248	10	6·70	1·266	10	5·75	1·846	10	5·8	1·807
15	6·00	1·105	15	6·00	1·105	15	5·2	1·580	15	5·2	1·580
∞	3·55	—	∞	3·55	—	∞	3·55	—	∞	3·55	—

III. Tetraacetylgalaktose.

Acetatlösung 10 cm^3.

$^n/_{46\cdot6}$ Natronlauge 50 cm^3, $t = 12°$.

Versuch I			Versuch II		
ϑ	T	k	ϑ	T	k
0	15·4	—	0	15·4	—
2·5	12·8	1·063	2·5	12·8	1·063
5	11·3	1·032	5	11·2	1·076
10	9·55	1·024	12	9·00	1·076
15	8·75	0·957	15	8·7	0·980
20	8·2	0·957	20	8·2	0·957
∞	7·0	—	∞	7·0	—

IV. Bioseoctacetate.

Acetatlösung 10 cm^3.

$^n/_{50}$ Natronlauge 50 cm^3, $t = 14°$

Octacetylmilchzucker			Octacetylmaltose			Octacetylrohrzucker		
ϑ	T	k	ϑ	T	k	ϑ	T	k
0	7·4	—	0	7·4	—	0	7·4	—
2	6·5	2·464	2	7·0	0·950	2	6·7	1·805
5	5·9	2·026	5	6·5	0·985	5	6·1	1·627
10	5·4	1·701	10	6·0	0·909	11	5·6	1·384
15	5·2	1·400	15	5·6	0·910	15	5·4	1·135
20	4·9	1·442	20	5·3	0·949	20	5·25	1·052
∞	4·4	—	—	4·4	—	∞	4·4	—

Versuch der Darstellung einer Tetraacetylglucose.

Es wurden 5 *g* Acetochlorglucose in 20 cm^3 gewöhnlichem Äther gelöst, circa 2 *g* Natrium in Drahtform und 15 *g* Silbercarbonat zugegeben. Nach vierstündigem Kochen war die Chlorreaction noch nicht verschwunden, und es konnten ungefähr 2·5 *g* der unveränderten Chlorverbindung zurückgewonnen werden. Als in einer zweiten Partie einen Tag lang gekocht worden war, verschwand zwar die Chlorreaction, während sich das Silbercarbonat stark bräunte. Nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung blieb nur eine geringe Menge eines bräunlichen Sirups zurück. Es war also wahrscheinlich totale Zersetzung eingetreten.

Studien über die Halogenderivate der Phloroglucine.

III. Abhandlung:

Über die Zersetzung des Tribromphloroglucins

von

J. Herzig und **H. Kaserer.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1902.)

Schon vor längerer Zeit hat Herzig[1] die Einwirkung von Alkali auf das Tribromphloroglucin studiert.

Er konnte dabei feststellen, dass beim Erwärmen dieses Körpers mit Lauge das ganze Brom quantitativ abgespalten wird. Später haben dann Herzig und Pollak[2] nachgewiesen, dass die Eigenschaft, mit Alkali unter Abspaltung des Halogens zu reagieren, nur jenen Phloroglucinderivaten zukommt, welche auch als Hexamethylenderivate auftreten können, indem die bromierten Phloroglucinäther sich als vollkommen resistent erwiesen.

Zum Behufe der Aufklärung des Mechanismus der Reaction zwischen Tribromphloroglucin und Kalilauge handelte es sich vorerst darum, festzustellen, ob die Einwirkung von Alkalien auf das Bromproduct nicht eine so heftige ist, dass schließlich nur einfach zusammengesetzte Körper, wie Kohlensäure, Essigsäure, Aceton entstehen. Abgesehen davon, dass, wie schon Herzig l. c. angibt, solche Körper durchaus nicht isoliert

[1] Monatshefte für Chemie, VI, 886.

[2] Ebenda, XV, 700.

werden konnten, gelang es, durch einige quantitative Bestimmungen den positiven Beweis zu erbringen, dass complicierter zusammengesetzte Substanzen als Reactionsproducte resultieren. Vor allem wurde, wie weiter unten des Näheren ausgeführt wird, constatiert, dass ein Molecül Tribromphloroglucin bei der Zersetzung nur ein Molecül Kohlensäure abspaltet. Ferner wurde durch Zersetzung mit Barytwasser ermittelt, dass nach dem Ausfällen des überschüssigen Baryumhydroxyds mit Kohlensäure nur wenig mehr Baryum in Lösung blieb, als den drei abgespaltenen Molecülen Bromwasserstoff entspricht. Die Menge Baryum stimmte ziemlich gut mit dem Resultate einer mittels Kalilauge ausgeführten Titration überein, bei der nach Zersetzung in verdünnter alkalischer Lösung das unverbraucht gebliebene Alkali bestimmt wurde. Es ergab sich ein Verbrauch von vier Molecülen Kaliumhydroxyd für ein Molecül Tribromphloroglucin. Beide Versuche ließen vermuthen, dass es sich um die Bildung einer einbasischen Verbindung mit C_5 handle. Diese Vermuthung erwies sich später als unbegründet, als es sich zeigte, dass einerseits bei der Behandlung mit Kalilauge unter Umständen mehr Lauge, doch nie mehr als fünf Molecüle verbraucht wurden, anderseits beim Versuche mit Barythydrat, gemengt mit dem kohlensauren Baryum, sich auch ein schwerlösliches organisches Baryumsalz im Niederschlage fand. Es wollte jedoch trotz zahlreich angestellter, später skizzierter Versuche nicht glücken, nach dem Ansäuern mit Mineralsäuren die freie Substanz aus der Lösung zu extrahieren, weil dem Anscheine nach der Körper in Wasser sehr leicht löslich war und sich außerdem sehr leicht verschmierte.

Da nun die Bildung des von Hantzsch[1] seinerzeit erhaltenen Dioxydiketopentamethylens möglicherweise zu erwarten war, so wurde versucht, durch Ansäuern mit Essigsäure kohlensaures Baryum und organisches Baryumsalz zu trennen. Dies gelang in der That, und es konnte dann das in Wasser und Essigsäure schwer lösliche Baryumsalz mit dem von Hantzsch erhaltenen Baryumsalz des Dioxydiketopentamethylens identificiert werden.

[1] Berl. Ber., XX, 2792.

Geht man von der Constitution des Tribromphloroglucins als 1-3-5-Tribromphlorotrion[1] aus, so kann man seine Zersetzung unter Berücksichtigung der von Hantzsch für die Constitution des Baryumsalzes beigebrachten Beweise in der Weise erklären, dass in demselben drei Hydroxylgruppen die drei Bromatome ersetzen, dass sodann unter Anlagerung von Wasser eine Ketogruppe sich in die Carboxylgruppe umwandelt und dass dieser Körper unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser sich zum fünfgliederigen Ringe schließt.

Hantzsch selbst hat Versuche zur Darstellung des Dioxydiketopentamethylens aus Trichlorphloroglucin angestellt. Die Reaction, welche bei dieser Zersetzung vor sich gehen sollte, stellte er sich wie folgt vor:

Aus dem Trichlorphloroglucin entsteht durch Anlagerung von Wasser und Aufspaltung des Ringes Trichlordioxyamenylcarbonsäure; in dieser werden sodann die drei Chloratome durch Hydroxyl ersetzt und Wasser abgespalten, wodurch ein Fünferring entsteht. Durch Umlagerung und Abspaltung von Kohlensäure entsteht daraus das Dioxydiketopentamethylen.

[1] Siehe Herzig und Wenzel, Monatshefte für Chemie, XXIII, 116.

Beide Vorstellungen sind a priori berechtigt, doch trägt unsere Art der Erklärung dem Umstande Rechnung, dass die bromierten Phloroglucinäther nach Herzig und Pollak mit Alkali nicht reagieren.

Das Tribromphloroglucin als Phlorotrionderivat könnte deshalb doch in alkalischer Lösung in der tertiären Form existieren, und man müsste dann nur annehmen, dass der hydrolytisch gespaltene Theil mit dem Alkali reagiert.

Wir ziehen daher diese Interpretation vor, zumal für die Annahme der Reaction als der eines Phlorotriolderivates kein zwingender Grund vorliegt.

Übrigens ließen sich für die Auflösung des Tribromphloroglucins in Alkalien auch Formeln secundärer Art construieren.

Beim Studium der Zersetzung des Tribromphloroglucins hat sich die Beobachtung ergeben, dass die Reaction umso glatter verläuft, je niederer die Temperatur gehalten wird. Nun hat uns Rohm[1] im Tribromtrimethylphloroglucin einen Körper kennen gelehrt, dessen Bromgehalt schon bei gewöhnlicher Temperatur bei der Einwirkung verdünnter Alkalien quantitativ abgespalten wird. Mit Rücksicht auf diesen Umstand wurde diese Zersetzung unter Anwendung von Barytlösung genauer verfolgt.

Es hat sich dabei jedoch ergeben, dass die Spaltung des Tribromtrimethylphloroglucins ein Vorgang viel complexerer Natur ist als die Zersetzung des Tribromphloroglucins. Es konnte zwar eine geringe Menge eines schwerlöslichen Baryumsalzes, das organische Substanz enthielt und das rein weiß war, erhalten werden; doch wurde der Baryumgehalt viel zu hoch gefunden. Die Ausbeute betrug 0·4 *g* aus 6 *g* Tribromtrimethylphloroglucin. Zwei quantitative Zersetzungen von Tribromtrimethylphloroglucin mit Baryumhydroxyd im Silberkolben, analog wie beim Tribromphloroglucin, jedoch in der Kälte ausgeführt, ergaben das übereinstimmende Resultat, dass beiläufig Ba_6 in Lösung blieben, während beim Tribromphloroglucin dies im Maximum bei Ba_4 der Fall war. Außerdem ist

[1] Monatshefte für Chemie, XXI, 498.

zu erwähnen, dass auf dem Filter, mit dem Baryumcarbonat gemengt, sich noch erhebliche Mengen organischer Substanz befanden.

Auf die Compliciertheit dieser Reaction deutet auch das Auftreten von viel Hypobromit hin, wogegen sich davon bei der Zersetzung des Tribromphloroglucins nur sehr geringe Mengen zeigten. Damit in Einklang steht auch das Auftreten von Aldehydgeruch, wenn bei der Zersetzung Alkohol gegenwärtig ist.

Bemerkenswert ist, dass bei dieser Reaction trotz ihrer Compliciertheit wenig Kohlensäure entsteht. Eine quantitative Bestimmung ergab zwar die Bildung von Kohlensäure, aber weit weniger als einem Molecül entsprechen würde.

Darstellung des Tribromphloroglucins.

Eine besonders gute Ausbeute (92% der theoretisch berechneten Menge), verbunden mit bedeutender Zeitersparnis, konnte bei folgendem Verfahren erzielt werden:

25 *g* ganz reines und sorgfältig bei 100° getrocknetes Phloroglucin wurden in 50 cm^3 trockenem Eisessig aufgeschlämmt und sodann etwas mehr als sechs Atome Brom, welches auch gut getrocknet und in wenig Eisessig gelöst war, zugefügt. Es soll ohne Kühlung die Reaction so geleitet werden, dass die Flüssigkeit erst zum Schlusse ins Sieden geräth und etwa überschüssiges Brom entweicht. Man gießt die Flüssigkeit sodann heiß in eine Schale und lässt über Nacht im Vacuum über Natron stehen. Hierauf gießt man den breiigen Inhalt der Schale in etwa 1500 cm^3 kaltes Wasser, rührt wiederholt kräftig um und saugt nach Klärung der Flüssigkeit sofort ab. Nach scharfem Abpressen löst man das Product in der Wärme unter Vermeidung längeren Kochens in wenig (300 cm^3) Alkohol auf. Beim Erkalten scheiden sich farblose Nädelchen ab, die man absaugt, worauf der Alkohol in 1500 cm^3 Wasser gegossen wird. Den dabei sich abscheidenden Rest, der ebenso rein wie das Hauptproduct ist, saugt man sofort nach Klärung der Flüssigkeit ab.

Der bei 100° getrocknete Körper zeigte den Schmelzpunkt 148 bis 149°.

Einwirkung von Kali auf das Tribromphloroglucin.

In Bezug auf die Zersetzung des Tribromphloroglucins mit Kali könnte es immerhin möglich erscheinen, dass erst beim Ansäuern die oxydierende Wirkung der Salpetersäure Halogen abspalten könnte. Es wurde infolgedessen eine Zersetzung quantitativ unter Ausschluss von Salpetersäure gemacht, indem die erkaltete Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und das Brom mit Silbersulfat gefällt wurde. Auch diese Bestimmung ergab völlige Abspaltung des Halogens.

Durch Ausschütteln der Zersetzungsflüssigkeiten mit Äther konnten geringe Mengen eines in Wasser und den übrigen Lösungsmitteln leicht löslichen Körpers von hellgelber Farbe, der mitunter auch Neigung zum Krystallisieren zeigte, erhalten werden. Derselbe wies einen an Brenztraubensäure erinnernden Geruch auf; eine Reinigung desselben ist nicht gelungen.

Zum Zwecke des Studiums dieser Reaction wurde versucht, die Zersetzung mit alkoholischem Kali auszuführen und den Körper direct in alkoholischer Lösung zu esterificieren, indem Salzsäuregas eingeleitet wurde; es konnten jedoch nur dunkelgefärbte, eigenthümlich riechende, im Vacuum nicht destillable Sirupe erhalten werden.

Da vermuthet wurde, dass die stark alkalische Reaction der Flüssigkeit bei der Zersetzung Ursache der Braunfärbung und des Verschmierens sei, wurde neben zahlreichen Versuchen in verdünnter Lösung, die aber auch kein anderes Resultat ergaben, auch die Einwirkung von Natriumamalgam auf Tribromphloroglucin studiert. Es geschah dies auch deshalb, weil die alkalischen, braun bis roth gefärbten Zersetzungsflüssigkeiten durch Zinkstaub momentan entfärbt wurden. Allerdings entstand auch durch Einwirkung von Amalgam eine hell gefärbte Flüssigkeit, nach dem Ausschütteln mit Äther resultierte aber ein Körper, der durch die Fichtenspanreaction, durch den Schmelzpunkt des Hydrates, der, wie Kaufler[1] angibt, bei 113 bis 116° liegt und durch den Schmelzpunkt des wasserfreien Körpers als Phloroglucin identificiert wurde.

[1] Monatshefte für Chemie, XXI, 994.

Dementgegen muss bei dieser Gelegenheit nochmals betont werden, dass sich bei der Zersetzung mit Kali oder Baryt Phloroglucin durchaus nicht nachweisen ließ.

Das Tribromphloroglucin wird auch durch Wasser beim Kochen angegriffen, besonders bei Gegenwart von Bromwasserstoff, daher das Umkrystallisieren des Rohproductes besser aus Alkohol als aus Wasser erfolgt. Bei einer vorgenommenen quantitativen Bestimmung ergab sich, dass 0·5 *g* reines Material, die mit 1 *l* Wasser 8 Stunden hindurch gekocht wurden, nur zum Theile zersetzt wurden. Gegen Alkohol ist das reine Material auch bei anhaltendem Kochen völlig indifferent.

Kohlensäurebestimmung.

Das Tribromphloroglucin wurde mit Lauge längere Zeit gekocht, mit Schwefelsäure angesäuert und die entweichende Kohlensäure in Kalilauge aufgefangen und gewogen.

I. 2 *g* Substanz ergaben nach Abzug der in der Lauge enthaltenen Kohlensäure 0·2490 *g* Kohlensäure.

II. 2·3465 *g* Substanz ergaben nach Abzug der in der Lauge enthaltenen Kohlensäure 0·321 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für 1 Molecül CO_2
	I	II	
CO_2	12·45	13·6	12·1

Titration.

Je 0·2 *g* Tribromphloroglucin wurden in 100 cm^3 Wasser aufgeschlämmt, Zehntelnormal-Kalilauge im Überschusse zugesetzt und nach längerem Kochen mit Zehntelnormal-Schwefelsäure zurücktitriert.

Für je 0·2 *g* Substanz wurden an Lauge verbraucht:

21·6, 19·0, 20·1, 22·3 cm^3.

Vier Molecüle Kaliumhydroxyd würden 22·5 cm^3 Lauge verlangen; die erhaltenen Werte kommen diesem ziemlich nahe. Es wurde allerdings bemerkt, dass unter anderen Versuchsbedingungen, so namentlich größerer Verdünnung und

längerem Erhitzen, mehr Lauge nöthig ist; die Gesammtmenge hat aber auch da niemals fünf Molecüle KOH erreicht.

Zersetzung mit Baryt.

2 *g* Tribromphloroglucin wurden mit 20 *g* chemisch reinem Baryumhydroxyd und 100 cm^3 Wasser 3 Stunden im Silberkolben gekocht, sodann in der Wärme bis zur Sättigung Kohlensäure eingeleitet, vom Baryumcarbonat abfiltriert und bis zur Abwesenheit von Halogen gewaschen. Das Filtrat wurde auf 1000 cm^3 gebracht und für jede Bestimmung 200 cm^3 = 0·4 *g* verwendet.

Je eine Partie von 200 cm^3 = 0·4 *g* lieferte 0·5845 *g* Bromsilber, respective 0·4882 *g* Baryumsulfat. 0·5845 *g* Bromsilber entsprechen aber nur 0·3622 *g* Baryumsulfat, so dass 0·126 *g* Baryumsulfat, respective 0·074 *g* Baryum auf die organische Substanz entfallen.

Dabei wurde aber, wie schon erwähnt, die Beobachtung gemacht, dass das Baryumcarbonat deutliche Mengen organischer Substanz enthielt, und da die Entstehung des von Hantzsch dargestellten Baryumsalzes des Dioxydiketopentamethylens sehr wahrscheinlich war, so wurde der gesammte Barytniederschlag mitsammt der Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert, wobei das organische Baryumsalz größtentheils ungelöst suspendiert bleibt. Dasselbe wurde abfiltriert und solange gewaschen, bis im Filtrate kein Brom mehr nachweisbar war. Das Product wurde sodann bei 150° zur Constanz getrocknet, und es lieferte die Substanz aus zwei Darstellungen bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2127 *g* lieferten, mit Bleichromat gemischt, 0·1733 *g* Kohlensäure und 0·0445 *g* Wasser.
II. 0·0455 *g* lieferten 0·393 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_4O_4Ba+{}^1/_2H_2O$	Gefunden von Hantzsch
	I	II		
C	22·22	—	21·88	21·7
H	2·61	—	1·8	2·4
Ba	—	50·8	50·00	49·5

Der Körper muss somit, soweit überhaupt bei der amorphen Natur desselben eine Identificierung möglich ist, mit dem von Hantzsch dargestellten Baryumsalze als identisch angesehen werden.

Das Product ist feucht dunkelbraun, als trockenes Pulver bräunlichgelb gefärbt.

Den von Hantzsch angegebenen Krystallwassergehalt konnten wir nicht ermitteln; bei mehreren Versuchen enthielt das lufttrockene Salz mehr Wasser als Hantzsch angibt. Das bei 150° getrocknete Salz ist äußerst hygroskopisch. Da dasselbe in Alkohol und den anderen Lösungsmitteln unlöslich, in Wasser in der Kälte schwer, in der Wärme ziemlich schwer löslich ist, so ist eine Reinigung durch Umkrystallisieren nicht möglich, und man muss daher von vornherein darauf Bedacht nehmen, möglichst hellfarbiges Baryumsalz zu erzeugen. Dies geschieht am besten in folgender Weise:

20 *g* chemisch reines Baryumhydroxyd werden in etwa 100 cm^3 Wasser gelöst und in die auf dem Wasserbade auf etwa 70° erwärmte Flüssigkeit die Lösung von 5 *g* Tribromphloroglucin in Alkohol unter Umschütteln langsam eintropfen gelassen. Zur Vollendung der Reaction wird einige Zeit erwärmt, heiß mit Essigsäure angesäuert und nach dem Erkalten über ein gehärtetes Papierfilter filtriert und gewaschen. Man trocknet Filter und Niederschlag im Vacuum über Schwefelsäure und den Niederschlag sodann gepulvert bei 150°.

Aus 5 *g* Tribromphloroglucin erhält man auf diese Weise 1·2 *g* analysenreine trockene Substanz, während theoretisch 3·7 *g* verlangt wird.

Versuche, aus diesem Baryumsalz das freie Dioxydiketopentamethylen oder Derivate desselben darzustellen, waren nach den Erfahrungen von Hantzsch ziemlich aussichtslos. Ein Versuch zur directen Acetylierung ergab in der That kein positives Resultat.

Studien über die Halogenderivate der Phloroglucine.

IV. Abhandlung:

Über Chlorderivate der Phloroglucinäther

von

H. Kaserer.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1902.)

Durch die Versuche von Herzig und Pollak[1] ist nachgewiesen worden, dass diejenigen Bromderivate des Phloroglucins, welche in der Enolform fixiert sind, gegen Kaliumhydroxyd vollkommen resistent sich erweisen und gar kein Halogen abspalten. Bromderivate, welche theils von der fixierten Enolform, theils von der Ketonform sich ableiten, ist bisher darzustellen nicht gelungen. Ich habe nun versucht, die entsprechenden Chlorderivate der Phloroglucinmethyläther darzustellen und sie in Bezug auf ihr Verhalten gegen verdünnte Alkalien zu prüfen. Es hat sich dabei gezeigt, dass die Bildung der Chlorderivate ganz normal verläuft, indem man beim Chlorieren in einer Lösung von Tetrachlorkohlenstoff die Verbindungen

I	II	III
Cl; CH_3O, OCH_3; Cl, Cl; OCH_3	Cl_2; O, OCH_3; Cl, Cl; OCH_3	Cl_2; O, OCH_3; Cl_2, Cl; O

[1] Monatshefte für Chemie, VI, 886.

erhält. Auch in Bezug auf die Reduction verhalten sich die Stoffe vollkommen normal, insoferne als unter Abspaltung des überschüssigen Chlors die chlorierten Derivate der Enolformen entstehen.

In Bezug auf die Einwirkung von Alkalien erwies sich Verbindung I vollkommen resistent. Diese Beobachtung steht in Einklang mit den Erfahrungen von Herzig und Pollak bei den Bromderivaten, weil wir es ja auch hier mit einer reinen Enolform zu thun haben. Bei den gemischten Typen II und III ließ sich leider keine Gesetzmäßigkeit beobachten. In beiden Fällen konnte eine Abspaltung von Halogen constatiert werden und bei der Verbindung III sogar beinahe genau soviel, als vier Chloratomen entsprechen würde. Man könnte also daran denken, dass bei den gemischten Typen nur das Chlor abgeschieden wird, welches nicht in der Enolform fixiert erscheint. Leider stimmt damit die Reaction der Substanz II gar nicht überein, indem mehr Halogen bei der Zersetzung abgeschieden wird, als nach dieser Voraussetzung erforderlich wäre.

Bemerkenswert ist die Thatsache, dass die chlorierten Äther des Phloroglucins gegen Essigsäureanhydrid und Natriumacetat beständig sind, während bei den theilweise oder ganz secundären Bromderivaten nach den Beobachtungen von Rohm,[1] Herzig und Zeisel[2] das Brom unter Bildung tertiärer Acetylproducte eliminiert wird.

I. Chlorproduct des Trimethyläthers des Phloroglucins.

Die Darstellung des Trimethyläthers des Phloroglucins erfolgte aus Cotorückständen nach der von Friedländer und Schnell[3] angegebenen Methode.

Die Chlorierung geschah in analoger Weise, wie die weiter unten angegebene Chlorierung des Dimethyläthers. Sie verläuft sehr glatt, und es resultiert ein weißes Reactionsproduct, das, aus Ligroin oder aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 130 bis 131° aufweist.

[1] Monatshefte für Chemie, XXI, 498.

[2] Ebenda, X, 744.

[3] Berl. Ber., XXX, 2151.

Wie zu erwarten, ist es identisch mit dem von Bartolotti[1] auf andere Weise hergestellten 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-Trichlorphlorotriol.[2]

Die Substanz wurde zur Analyse im Vacuum getrocknet.

0·3444 *g* lieferten 0·5370 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9O_3Cl_3$
Cl	38·57	39·3

Das Product verhält sich vollkommen normal, d. h. es ist weder acetylierbar, noch reducierbar. Es ist gegen Wasser und auch gegen Alkalien selbst beim Kochen völlig beständig.

II. Chlorproduct des Dimethyläthers.

Der durch wiederholte Destillation im Vacuum völlig gereinigte Dimethyläther wurde in der zehnfachen Gewichtsmenge Tetrachlorkohlenstoff gelöst und in die durch eine Kältemischung gekühlte Lösung sorgfältig getrocknetes Chlorgas in lebhaftem Strome eingeleitet. Die Temperatur der Flüssigkeit steigt dabei von —5° auf +18° ziemlich rasch und fällt dann langsam. Wenn die Temperatur constant bleibt, nur wenig Chlorwasserstoffgas, dagegen viel Chlorgas entweicht, ist die Reaction beendet. Es ist bis zu diesem Punkte bei 10 bis 15 *g* Dimethyläther andauerndes Einleiten von Chlor während 2 bis 3 Stunden erforderlich. Die Flüssigkeit bleibt sodann, vor Feuchtigkeit geschützt, mindestens 10 Stunden stehen und soll nach dieser Zeit grünlichgelbe Färbung und deutlichen Geruch nach Chlor aufweisen. Ist dies nicht der Fall, so muss das Einleiten von Chlor wiederholt werden.

Durch länger andauerndes Durchleiten von trockener Luft wird die Flüssigkeit sodann vom überschüssigen Chlor befreit und durch Verdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs im Vacuum über Öl und Schwefelsäure das Reactionsproduct auskrystallisieren gelassen.

---

[1] Gazz. chim. ital., 27, I, 289.

[2] Siehe Herzig und Wenzel, Monatshefte für Chemie, XXIII, 116.

Dasselbe bildet hellgelbe, durchsichtige, große Krystalle, die, aus Benzol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 115 bis 117° zeigen. Besonders reines Product in Form von weißem Krystallmehl kann man erhalten, wenn eine gesättigte Benzollösung in der Kälte mit Ligroin gefällt wird, wodurch der Körper sich abscheidet, da er in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff leicht, in Ligroin dagegen ziemlich schwer löslich ist. Das Product verfärbt sich an der Luft, besonders im hellen Tageslicht sehr bald und wird an der Oberfläche dunkelgelb.

Die Ausbeute ist sehr befriedigend; die Bildung irgendwelcher Nebenproducte konnte nicht beobachtet werden. Im Vacuum scheint die Substanz nicht destillabel zu sein. In concentrierter Schwefelsäure ist der Körper löslich und fällt beim Verdünnen unverändert aus. Er zeigt einen an Kampfer erinnernden, widerlich stechenden Geruch.

Herr Hofrath v. Lang hatte die Liebenswürdigkeit, Krystalle, die durch Abdunsten des Lösungsmittels in Benzollösung gezogen worden waren, einer Messung zu unterziehen. Er schreibt darüber Folgendes:

»Die gut messbaren Krystalle gehören ins rhombische System und zeigen die Formen 100, 110, 111, von denen 100 stärker ausgebildet ist. Die Elemente sind:

$$a:b:c = 1:0\cdot8456:0\cdot5692.«$$

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum getrocknet.

I. 0·3227 *g* ergaben 0·6344 *g* Chlorsilber.

II. 0·2327 *g* ergaben nach Zeisel 0·3705 *g* Jodsilber.

III. 0·2154 *g* ergaben 0·2612 *g* Kohlensäure und 0·0323 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_8H_6O_3Cl_4$
	I	II	III	
Cl	48·62	—	—	48·63
OCH_3	—	21·16	—	21·23
C	—	—	33·07	32·87
H	—	—	1·66	2·06

Die Einwirkung von Alkalien wurde wiederholt untersucht; es ergaben sich aber dabei wechselnde Zahlen; da außerdem einmal ein stark chlorhältiges Product isoliert werden

konnte, sonst aber nur harzige Körper von brauner Farbe resultierten, so muss angenommen werden, dass die Zersetzung nicht in einheitlicher Weise verläuft, sondern dass Nebenreactionen eintreten, die die Reaction so complicieren, dass der Verlauf derselben nicht mehr quantitativ zu verfolgen ist. In Übereinstimmung damit steht auch, dass beim Kochen des Chlorides mit Alkalien das Auftreten von Hypochlorit in erheblicher Menge beobachtet werden konnte.

Auch durch die Einwirkung von Natriumamalgam wurde nicht das ganze Chlor abgespalten. Ebenso wird durch längeres Kochen mit Wasser bloß ein Theil des Halogens eliminiert.

Es bildet sich weder durch Kochen mit Essigsäureanhydrid allein, noch auch bei Zugabe von Natriumacetat ein Acetylproduct; der Körper bleibt in beiden Fällen unverändert.

Die

Reduction

verläuft vollkommen normal und liefert das 2,4-Dimethyl-1,3,5-Trichlorphlorotriol:

CCl

HOC COCH$_3$

ClC CCl

COCH$_3$.

Essigsäure 1:5 wurde mit Zinnchlorür gesättigt und das feingepulverte Tetrachlorproduct unter Kühlung eingetragen. Nach längerem Stehen wurde abgesaugt, mit Salzsäure wiederholt gewaschen und das Product aus Benzol umkrystallisiert. Besser ist es jedoch, mit Natriumcarbonat das Zinn heiß aus der Lösung zu fällen und nach dem Abfiltrieren mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte anzusäuern. Es fällt ein Product aus, welches nach Reinigung durch Umkrystallisieren aus heißem Benzol den constanten Schmelzpunkt 93 bis 95° zeigt. Die Substanz besitzt schwachen Phenolgeruch.

Die im Vacuum getrocknete Substanz lieferte folgende Zahlen:

I. 0·2030 *g* lieferten nach Zeisel 0·3795 *g* Jodsilber.

II. 0·3933 *g* lieferten 0·6647 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_8H_7O_3Cl_3$
OCH_3	24·65	—	24·09
Cl	—	41·81	41·33

Interessant ist es, dass das Reactionsproduct in Alkalien löslich ist, dass aber selbst bei andauerndem Erhitzen mit Lauge eine Abspaltung von Chlor nicht zu beobachten ist.

Wenn man den Körper mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt, so entsteht ein Acetylproduct vom Schmelzpunkte 58 bis 59° (im geschlossenen Röhrchen). Dasselbe ist in Benzol leicht löslich, ebenso in Ligroin und krystallisiert in prächtig glänzenden großen Schuppen.

III. Chlorproduct des Monomethyläthers des Phloroglucins.

Der Monomethyläther wurde als Nebenproduct bei der Darstellung des Dimethyläthers gewonnen und durch wiederholte Destillation im Vacuum gereinigt. Die Chlorierung wurde auf die beim Dimethyläther angegebene Weise durchgeführt.

Das Product ist von gelblicher Farbe, in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol leicht löslich, in kaltem Ligroin schwer. Es kann am besten durch Fällen einer kalt gesättigten Lösung in Benzol mit Ligroin rein erhalten werden. Es zeigt den Schmelzpunkt 72 bis 74° (im geschlossenen Röhrchen).

Der im Vacuum getrocknete Körper ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2120 *g* ergaben nach Zeisel 0·1562 *g* Jodsilber.
II. 0·2898 *g* ergaben 0·6609 *g* Chlorsilber.
III. 0·3000 *g* ergaben 0·2954 *g* Kohlensäure und 0·023 *g* Wasser.
IV. 0·2000 *g* ergaben 0·1955 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III	Gefunden IV	Berechnet für $C_7H_3O_3Cl_5$
Cl	—	56·39	—	—	56·75
OCH_3	9·72	—	—	—	9·92
C	—	—	26·85	26·66	26·88
H	—	—	0·85	—	0·96

Der Körper ist fast geruchlos. Er wird durch Essigsäureanhydrid auch bei Zusatz von Natriumacetat nicht verändert.

Es wurde auch die Einwirkung von Alkali auf das Chlorproduct des Monomethyläthers untersucht.

0·667 *g* Chlorproduct wurden acht Stunden lang mit 5 *g* halogenfreiem Kali und 200 *cm*³ Wasser gekocht. Es wurde sodann kalt mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Silbernitratlösung das abgespaltene Chlor gefällt. Nach dem Ansäuern erfolgt keine Ausscheidung fester Körper.

0·667 *g* lieferten 1·1865 *g* Chlorsilber, entsprechend 43·9% Chlor.

Sollte diese Bestimmung bei einer wiederholten Ausführung, die ich ebenso wie eine Reduction wegen Mangels an Material leider nicht ausführen konnte, ein übereinstimmendes Resultat ergeben, so könnte man annehmen, dass durch Kali die Chloratome, die nicht durch Methoxyl gebunden sind, sondern an dem Theil des Molecüls stehen, der als Hexamethylenabkömmling aufzufassen ist, abgespalten werden. Es stünde dieses Verhalten in völligem Einklange mit der von Herzig und Pollak l. c. beobachteten Eigenschaft der Bromderivate der Äther des Phloroglucins, von Alkali durchaus nicht angegriffen zu werden. Allerdings wäre dann das Verhalten des Chlorproductes des Dimethyläthers ein abweichendes, doch muss bemerkt werden, dass da gewiss Secundärreactionen, nicht zum wenigsten die schon erwähnte starke Bildung von Hypochlorit, die Reaction sehr stark complicieren und daher unklar erscheinen lassen.

Es sei mir gestattet, Herrn Hofrath v. Lang für die freundlichst ausgeführte Krystallmessung meinen besten Dank abzustatten.

Studien über die Alkyläther der Phloroglucine.

V. Abhandlung:[1]

Über den Stellungsnachweis der Mono- und Dialkyläther des Methylphloroglucins

von

J. Herzig und **K. Eisenstein.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1902.)

Von den beiden zu erwartenden isomeren Monomethyläthern des Methylphloroglucins ist der eine von Weidel[2] durch Esterificierung des Methylphloroglucins mit Alkohol und Salzsäure dargestellt worden, während der andere von Böhm[3] bei Gelegenheit seiner Studien über die Substanzen der Filixwurzel isoliert wurde, ohne dass ein Nachweis über die Constitution dieser Äther erbracht werden konnte. Konya[4] hatte hierauf der Methoxylgruppe des durch Alkohol und Salzsäure gewonnenen Monoäthers die Parastellung zur Methylgruppe zugewiesen, doch konnte man sich nicht verhehlen, dass die Beweisführung nicht ganz zwingend ist, insoferne als aus seinen Untersuchungen nicht erhellt, dass die Bildung eines Dinitrosoproductes unter allen Umständen ausgeschlossen ist. Mit Rücksicht auf diesen Umstand haben wir es nun unternommen, einen einwandfreien Beweis für die Ortho-Parastellung

---

[1] Monatshefte für Chemie, XXI, 433, 852, 866, 875.

[2] Ebenda, XXI, 223.

[3] Annalen, *302*, 171.

[4] Monatshefte für Chemie, XXI, 422.

in den Diäthern des Methylphloroglucins zu erbringen, wodurch die Parastellung in den Monoäthern so gut wie gesichert ist.

Zu diesem Zwecke wurden die gemischten Diäther des Methylphloroglucins, in welchen nacheinander zwei verschiedene Alkoholradicale (CH_3 und C_2H_5) eingetreten waren, näher studiert. Wie auf den ersten Blick ersichtlich ist, müssen im Falle der Ortho-Parastellung zwei isomere Verbindungen entstehen,

CH_3 / HO, OC_2H_5 / H, H / OCH_3 und CH_3 / HO, OCH_3 / H, H / OC_2H_5

während bei der Diorthostellung nur eine Form sich bilden kann.

Unsere Versuche haben nun gezeigt, dass in der That zwei isomere Verbindungen nachgewiesen werden können, je nachdem man den Monomethyläther äthyliert oder den Monoäthyläther methyliert. Es ist also die Ortho-Parastellung der Diäther und damit auch die Parastellung in den Monoäthern erwiesen. Dieses Resultat steht in vollkommener Übereinstimmung mit der Untersuchung von Bosse[1] beim Dimethylphloroglucin, wonach auch dort der Monoäther die Parastellung besitzen muss.

Diese Kette von Beweisen ist übrigens jetzt ganz geschlossen, da es neuerdings auf Umwegen gelungen ist, sowohl beim Mono-,[2] als beim Dimethylphloroglucin[3] die beiden zu den direct darstellbaren isomeren Monoäther synthetisch darzustellen. In diesen Äthern kann mit Rücksicht auf ihr Entstehen die Methoxylgruppe zum Methylreste nur in Orthostellung stehen.

Damit ist die Stellung der Methoxylgruppen in den Äthern der Homologen des Phloroglucins festgestellt, und es erweist sich die Regel durchwegs als richtig, dass bei Anwesenheit von Methylgruppen das Parahydroxyl zuerst alkyliert wird und erst dann entsprechend langsamer und schwieriger das Orthohydroxyl. Bei der Concurrenz von Methyl- und Carboxyl-

[1] Monatshefte für Chemie, XXI. 1021.

[2] Monatshefte für Chemie, XXIII, 113.

[3] Monatshefte für Chemie, XXIII, 103.

gruppen tritt die Methoxylgruppe in Parastellung zur Carboxylgruppe, und so war es eben mit Hilfe der Carbonsäuren und deren Ester möglich, die isomeren Monoäther darzustellen.

Von den Ausgangsmaterialien war nur der Monomethyläther bis jetzt dargestellt worden. Das

1-Methyl-4-Äthylphlorotriol[1]

wurde auf eine analoge Weise gewonnen, wie sie Weidel[2] für das Methylderivat angegeben hatte. Ein Theil Methylphloroglucin wurde in 6 bis 10 Theilen absoluten Äthylalkohols gelöst und hierauf unter Eiskühlung Salzsäure eingeleitet. Ist Sättigung der Lösung eingetreten, so macht sich auch hier wie beim Methyläther eine Ausscheidung von Krystallen bemerkbar, welche jedoch nicht näher untersucht wurden. Der Alkohol, im Vacuum abdestilliert, hinterlässt einen Rückstand, welcher mit Äther aufgenommen und mit Bicarbonat gewaschen wird. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde im Vacuum destilliert, wobei die Substanz bei 13 *mm* zwischen 195 und 200° übergieng und in der Vorlage bald krystallinisch erstarrte. Aus Benzol scheiden sich beim Abkühlen farblose glänzende Nadeln ab, welche, mehrfach umkrystallisiert, den constanten Schmelzpunkt 136 bis 137° zeigten. Die Substanz ist in Alkohol, Äther leicht löslich; aus Xylol erhält man große weiße Nadeln. Der Körper wurde durch nachfolgende Analyse als Monoäthyläther erkannt.

0·2120 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben nach Zeisel 0·3007 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6CH_3H_2OC_2H_5(OH)_2$
OC_2H_5	27·16	26·79

Zur näheren Charakterisierung des Äthyläthers wurde ein Acetylderivat dargestellt und analysiert.

---

1 Die Nomenclatur betreffend siehe Herzig und Wenzel, Monatshefte für Chemie, XXIII, 116.

2 L. c.

Acetylierung des 1-Methyl-4-Äthylphlorotriols.

5 *g* Monoäther wurden mit 5 *g* Natriumacetat und 40 *g* Essigsäureanhydrid behandelt, das Reactionsgemisch in Wasser gegossen, nach dem Erstarren abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, bis der constante Schmelzpunkt 91° erhalten wurde. Der Körper krystallisiert in farblosen, weißen Blättchen. Die Äthoxylbestimmung nach Zeisel ergab folgendes Resultat:

0·2176 *g*, im Vacuum getrocknet, gaben 0·2030 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6CH_3H_2(OC_2H_3O)_2OC_2H_5$
OC_2H_5	17·87	17·86

Es liegt also ein 1-Methyl-4-Äthyl-2,6-Diacetylphlorotriol vor.

Es waren somit beide für unsere weiteren Studien nothwendigen Monoäther vorhanden und wir konnten zur Darstellung der zu vergleichenden gemischten Diäther schreiten.

Bei der Behandlung der Monoäther mit Methyl- oder Äthylalkohol hat es sich gezeigt, dass die Bildung der Diäther nicht glatt vor sich geht, indem einerseits bei zu kurzem Einleiten von Salzsäuregas ein Product entsteht, welches reich an unverändertem Monoäther ist, anderseits bei zu lang dauernder Einwirkung die Ausbeute an Diäther sich durch Bildung eines Nebenproductes erheblich verschlechtert. Bei der ersten Sättigung mit Salzsäure scheidet sich in der Regel eine schön krystallisierende Verbindung aus, welche wahrscheinlich die Salzsäureverbindung der Monoäther darstellt. Jedenfalls bekommt man bei Unterbrechung der Reaction in diesem Stadium ein Reactionsproduct, welches zum größten Theil noch aus Monoäther besteht und nur sehr wenig Diäther enthält. Lässt man so lange einwirken, bis nur mehr eine sehr geringe Ausscheidung beim Sättigen entsteht, so kann man die Beobachtung machen, dass bei der Aufarbeitung nach der gebräuchlichen

Methode bei der Vacuumdestillation des Reactionsproductes nur ein Theil übergeht, wobei allerdings das Destillat schon viel Diäther enthält, obwohl noch immerhin Monoäther nachweisbar vorhanden ist. In den extremen Fällen endlich, wo wir so lange Salzsäure einwirken ließen, bis keine Ausscheidung bei der Sättigung mehr entsteht, haben wir unter Umständen fast gar kein Destillat erhalten.

Was nun die undestillable Substanz betrifft, die offenbar ihr Entstehen einer secundären Reaction verdankt, so konnten wir dieselbe bis jetzt nicht studieren, und zwar deshalb, weil diese Reaction, wie es scheint, ziemlich compliciert verläuft, indem der Destillationsrückstand bisweilen theilweise krystallisiert erhalten werden konnte, während er ein anderesmal keine namhafte Menge von Krystallen ausscheidet. Es soll aber in der Folge diese Reaction noch näher untersucht werden.

Für die praktische Darstellung der Diäther wurden die Mengenverhältnisse so gewählt, dass ein Theil Monoäther in der fünffachen Menge des entsprechenden absoluten Alkohols gelöst wurde. Wir haben es vorgezogen, die Reaction so weit vor sich gehen zu lassen, dass nur noch eine geringe Ausscheidung stattfindet, wobei wir einerseits bereits einen erheblichen Destillationsrückstand hatten, anderseits die Nothwendigkeit vorlag, den Diäther vom Monoäther zu trennen. Diese Trennung wird am besten in der Weise vorgenommen, dass man das Destillat, welches nach einiger Zeit butterförmig erstarrt, in Benzol löst, wobei sich bei entsprechender Concentrierung der schwer lösliche Monoäther vollständig abscheidet. Vom Monoäther wird hierauf abgesaugt, das Filtrat im Vacuum im Wasserbade von Benzol befreit und dann destilliert. Das Destillat war, wie Methoxylbestimmungen gezeigt haben, nahezu reiner Diäther. Trotzdem waren die so dargestellten Verbindungen zum Studium nicht genügend geeignet, weil sie wenig Krystallisationsvermögen zeigten und weil infolgedessen die Vergleichung dieser Producte in Bezug auf Isomerie, respective Identität unmöglich war. Wir mussten daher unsere Zuflucht zur Darstellung von Derivaten dieser Äther nehmen, und für diese Zwecke haben sich die Brom-, respective die Bromacetylderivate als am besten geeignet erwiesen.

Der Untersuchung der Bromabkömmlinge der beiden gemischten Diäther musste aber die Darstellung und Charakterisierung der Bromderivate der bekannten Monoäther vorausgehen. Wir fügen nun die Beschreibung dieser beiden Verbindungen hier an.

Bromierung des 1-Methyl-4-Äthylphlorotriols.

2 *g* Äthyläther werden in wenig Eisessig gelöst und hierauf langsam 4 *g* Brom in Eisessiglösung zugesetzt. Die dabei verbrauchte Brommenge entspricht vier Atomen Brom auf ein Molecül $C_6CH_3H_2OC_2H_5(OH)_2$. Wenn ungefähr die Hälfte Brom hinzugefügt ist, scheidet sich ein weißer Niederschlag aus, der sich bei weiterem Bromzusatz wieder auflöst. Nach dem Verdunsten des Eisessigs im Vacuum über Ätznatron bleibt eine feste Masse zurück, welche aus Petroläther in schön ausgebildeten Krystallen erhalten wird, die den Schmelzpunkt 115° zeigen.

I. 0·2151 *g* im Vacuum getrocknete Substanz gaben nach Zeisel 0·1537 *g* Jodsilber.

II. 0·1960 *g* im Vacuum getrocknete Substanz gaben 0·2263 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_6CH_3Br_2OC_2H_5(OH)_2$
OC_2H_5	13·68	—	13·80
Br	—	48·90	49·08

Bromierung des 1,4-Dimethylphlorotriols.

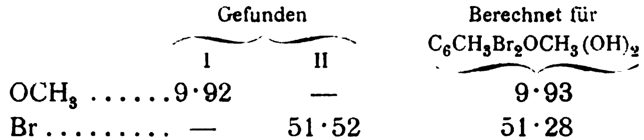
Zur Bromierung wurden 1·5 *g* mit 4 *g* Brom in Eisessiglösung versetzt. Nach mehrstündigem Stehen im Vacuum erstarrte die Masse in langen Krystallnadeln, welche aus Petroläther umkrystallisiert wurden. Der Körper, der in Alkohol, Benzol leicht löslich ist, schmilzt bei 114°.

I. 0·1719 *g* Substanz, im Vacuum getrocknet, gaben 0·1293 *g* Jodsilber nach Zeisel.

II. 0·2864 *g* Substanz, im Vacuum getrocknet, gaben 0·3470 *g* Bromsilber.



In 100 Theilen:



	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_6CH_3Br_2OCH_3(OH)_2$
OCH_3	9·92	—	9·93
Br	—	51·52	51·28

Wir konnten nunmehr zur Bromierung der aus den Monoäthern erhaltenen gemischten Methyläthyläther übergehen.

1, 2-Dimethyl-4-Äthyl-3, 5-Dibromphlorotriol.

Der für die Darstellung dieses Derivates verwendete Diäther wurde zur Reinigung noch einmal im Vacuum destilliert, hierauf in wenig Eisessig gelöst und Brom in Eisessiglösung, entsprechend vier Atomen auf ein Molecül Äther, zugefügt. Nach Abdunsten des überschüssigen Eisessigs über Ätznatron begann die zurückbleibende Masse krystallinisch zu erstarren. Die Substanz wurde in Petroläther aufgenommen, von den ungelösten Verunreinigungen abfiltriert und nach dem Verdunsten des Petroläthers fractioniert aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt ein farbloses krystallisiertes Product, welches in Alkohol, Benzol, Ligroin leicht löslich ist und den constanten Schmelzpunkt 72 bis 74° zeigt. Die Analyse ergab ein mit der theoretischen Berechnung übereinstimmendes Resultat.

0·1967 *g* im Vacuum getrocknete Substanz gaben 0·2828 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6CH_3Br_2OC_2H_5OCH_3OH$
OCH_3	9·48	9·13
OC_2H_5	13·76	13·24

1, 2-Dimethyl-4-Äthyl-6-Acetyl-3, 5-Dibromphlorotriol.

1 *g* vom oben beschriebenen Dibromäther wurde in der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid gelöst und nach Zusatz von 1 *g* Natriumacetat eine Zeit lang aufgekocht. Das Reactionsgemisch wurde in Wasser gegossen, wobei sich eine krystallinische Masse ausschied, welche aus Alkohol umkrystallisiert

wurde. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich die Verbindung in schön ausgebildeten Krystallen vom constanten Schmelzpunkte 77 bis 78° ab. Herr Hofrath v. Lang hatte die Freundlichkeit, eine krystallographische Messung der aus Alkohol erhaltenen Krystalle vorzunehmen, und führen wir die mitgetheilten Ergebnisse dieser Untersuchung an:

»Die triklinischen Krystalle sind lange Prismen, gebildet von den Flächen 100 und 010; da sie an den Enden nur die tautozonalen Flächen 101, 001 und $\bar{1}01$ zeigen, so sind nicht genügend Winkel zur Bestimmung der vollständigen krystallographischen Elemente vorhanden. Aus den gemessenen Winkeln folgt:

$$bc = 92° 25', \quad ca = 74° 4',$$
$$ab = 93° 26', \quad ac = 1:1\cdot070.«$$

0·3012 *g* im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·2972 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6CH_3Br_2OC_2H_5OCH_3OC_2H_3O$
Br	41·95	41·88

1, 4-Dimethyl-2-Äthyl-3, 5-Dibromphlorotriol.

6 *g* Diäther, in Eisessig gelöst, wurden mit einer Bromeisessiglösung versetzt, welche 14 *g* Brom enthielt, wobei eine lebhafte Bromwasserstoffentwickelung stattfand. Nach dem Trocknen über Ätzkali wurde die fest gewordene Masse in Eisessig gelöst und wiederholt fractioniert mit Wasser ausgefällt. Man erhielt ein Product, welches bei 84 bis 86° constant schmilzt und in farblosen haarfeinen Nadeln krystallisiert. Eine Alkoxylbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·1941 *g* Substanz, im Vacuum getrocknet, gaben 0·2545 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6CH_3Br_2OCH_3OC_2H_5OH$
OCH_3	8·65	9·12
OC_2H_5	12·56	13·24

Der Körper ist also Dibrommethyläthyläther. Er zeigt sich seinem Aussehen nach, wie auch durch seinen differierenden Schmelzpunkt von dem früher erhaltenen Dibrommethyläthyläther verschieden, und sind daher die Diäther ebenfalls als isomer zu betrachten.

1, 4-Dimethyl-2-Äthyl-6-Acetyl-3, 5-Dibromphlorotriol.

2 *g* Dibromäther wurden mit der gebräuchlichen Menge Anhydrid und Natriumacetat versetzt, eine Zeit lang gekocht und dann in Wasser gegossen. Nach dem Erstarren wurde das Product abgesaugt und aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Aus diesem Lösungsmittel schied sich die Substanz in schönen, messbaren Krystallen aus, die den Schmelzpunkt 99 bis 101° zeigten. Herr Hofrath v. Lang hatte wiederum die Freundlichkeit, diese Krystalle einer Messung zu unterziehen. Er theilt hierüber Folgendes mit:

»Die Krystalle gehören dem monoklinischen System an, sind nach der *Z*-Axe etwas verlängert und zeigen einen gipsähnlichen Habitus. Beobachtet wurden die Flächen: 010, 100. 210, 110, 111, $\bar{1}11$, 121, wobei die Flächen 210, $\bar{1}11$, 121 nur untergeordnet auftreten. Die Elemente sind:

$$a:b:c = 0\cdot8107:1:0\cdot3916,\quad ac = 100^\circ 14'.«$$

Die folgenden Analysen stimmen auf einen Acetyldibrommethyläthyläther.

I. 0·2205 *g* im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·2561 *g* Jodsilber nach Zeisel.

II. 0·3071 *g* im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·2993 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6CH_3Br_2OCH_3\,OC_2H_5\,OC_2H_3O$
OCH_3	7·66	—	8·11
OC_2H_5	11·12	—	11·78
Br	—	41·47	41·89

Die Isomerie beider Acetylderivate ist also auch bestimmt nachgewiesen. In der folgenden tabellarischen Zusammenstellung sind die für die Isomerie in Betracht kommenden Daten enthalten.

	1,2-Dimethyl-4-Äthyl-3,5-Dibrom-phlorotriol	1,4-Dimethyl-2-Äthyl-3,5-Dibrom-phlorotriol	1,2-Dimethyl-4-Äthyl-6-Acetyl-3,5-Dibrom-phlorotriol	1,4-Dimethyl-2-Äthyl-6-Acetyl-3,5-Dibrom-phlorotriol
Schmelzpunkt .	72—74	84—86	77—78	99—101
Krystallform . .	—	—	triklin	monoklin

Zum Schlusse sei noch Herrn Hofrath v. Lang für die Liebenswürdigkeit gedankt, mit der er die oben citierten Krystallmessungen ausführte.

Über Cinchomeron- und Apophyllensäure

(II. Mittheilung)

von

mag. pharm. **Karl Kaas,**
Assistent am chemischen Institute.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. April 1902.)

Vor einiger Zeit habe ich mitgetheilt, dass es mir gelungen ist, durch vorsichtige Verseifung des Dimethylesters der Cinchomeronsäure mit Kali eine Estersäure zu gewinnen, die in ihrem Verhalten wesentlich von der bereits von Goldschmiedt und Strache,[1] sowie Kirpal[2] beschriebenen abweicht. Gegenstand der heutigen Mittheilung ist es nun, Aufklärung über ihre Constitution zu geben.

Nach dem von Ternajgo[3] für den bis dahin gekannten Ester angegebenen Verfahren wurde das Silbersalz des neuen Esters dargestellt und dieses im Vacuum trocken destilliert. Während der Vorgenannte aus dem Silbersalze des Esters Isonicotinsäuremethylester erhalten hat, bekam ich ein Destillat, das aus Nicotinsäuremethylester und etwas Pyridin bestand. Durch dieses Verhalten ist es wohl gerechtfertigt, wenn dem neuen Ester die Formel I

I	II
Pyridinring mit COOH (4-Stellung), $COOCH_3$ (3-Stellung), N	Pyridinring mit $COOCH_3$ (4-Stellung), COOH (3-Stellung), N

[1] Monatshefte für Chemie, 10, S. 157 (1889).
[2] Ebenda, 20, S. 766 (1899).
[3] Ebenda, 21, S. 446 (1900).

und dem alten Ester die Formel II zuerkannt wird. Der länger bekannte Ester ist daher der γ-, der von mir neu gewonnene der β-Ester.

Man könnte zwar einwenden, dass eine Umlagerung eingetreten sein könne. Wenn man aber erwägt, dass Ternajgo eine nachweisbare Menge von Nicotinsäuremethylester bei der trockenen Destillation des Silbersalzes des γ-Esters nicht gefunden hat, diese wenigstens nicht erwähnt und ich anderseits bei der trockenen Destillation des Silbersalzes des β-Esters den Isonicotinsäuremethylester nicht nachweisen konnte und bei einer etwaigen Umlagerung doch ein Gleichgewichtszustand zwischen den Estern der Nicotin- und Isonicotinsäure eintreten müsste, so ist mein Schluss wohl gerechtfertigt.

Ein Zweifel daran, dass dem β-Ester die Formel I und dem γ-Ester die Formel II zukomme, könnte nur mit der sehr gewaltsamen Annahme einer gegenseitigen Umlagerung bei der Destillation der zwei Silbersalze aufstellen, so zwar, dass beim β-Ester die Methylgruppe von der β-Stellung zum γ-Carboxyl wandert und beim γ-Ester umgekehrt.

Die Bildungsweise und das Verhalten der Ester zeigt übrigens, dass auch bei der Cinchomeronsäure die leichter zu veresternde Carboxylgruppe gleichzeitig die leichter zu verseifende ist.

Weiter war es von Interesse, zu sehen, ob durch Erhitzen des isomeren β-Esters ebenfalls Apophyllensäure gewonnen werden könne, wie es Kirpal und ich gleichzeitig beim γ-Ester beobachteten. Das Verfahren war ganz dasselbe, wie es beim γ-Ester angewendet wurde. Während aber bei diesem Ester nur 3 bis 4% Kohlensäure abgespalten wurden, konnte ich beim β-Ester einen Gewichtsverlust von 30%, also mehr als für ein Molecül CO_2 sich berechnet (24%), constatieren.

In der Schmelze wurde außer geringen Mengen von Nicotinsäuremethylester noch Cinchomeronsäure, etwas γ-Ester und Apophyllensäure gefunden. Aus diesem Verhalten der zwei isomeren Ester lässt sich ein Schluss auf die Constitution der Apophyllensäure nicht ziehen. Erst wenn es gelänge, zu zeigen, dass beim Erhitzen des γ-Esters β-Ester nicht entsteht, wäre die dem γ-Ester entsprechende Formel für die

Apophyllensäure sichergestellt. Der besseren Übersicht halber will ich im folgenden eine Zusammenstellung der Eigenschaften der zwei isomeren Ester geben.

	γ-Ester	β-Ester
Krystallisation	leicht in hübschen Nädelchen	schwieriger und undeutlich
Schmelzpunkt	172°	160°
Kupfersalz	schön violett; unter dem Mikroskope große Tafeln	hellblau; unter dem Mikroskope kleine undeutliche Krystalle
Jodmethylat	Schmelzpunkt 224°; unter dem Mikroskope kleine warzige Krystalle	Schmelzpunkt 188°; schöne sternförmig gruppierte Nädelchen
Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt erhalten:	Cinchomeronsäure, Apophyllensäure	Nicotinsäuremethylester, α-Ester, Cinchomeronsäure, Apophyllensäure
Durch Destillation des Silbersalzes erhalten:	Isonicotinsäuremethylester	Nicotinsäuremethylester

In nächster Zeit gedenke ich den Versuch zu machen, aus dem Dimethylester der Chinolinsäure durch partielle Verseifung mit Kali ebenfalls die isomere Estersäure zu gewinnen; ich erwähne dies, um mir dieses Gebiet zur Untersuchung vorzubehalten.

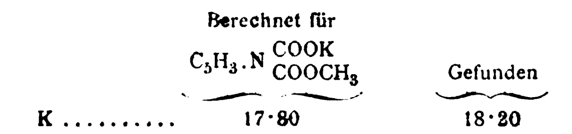
Experimenteller Theil.

Das zur Darstellung des Silbersalzes nöthige Kalisalz habe ich in etwas anderer Weise gewonnen, als ich es in der letzten Mittheilung beschrieb. Zu 38 *g* Cinchomeronsäuredimethylester fügte ich allmählich unter Kühlung mit einem Eis-Kochsalzgemisch innerhalb eines Zeitraumes von $1^1/_2$ Stunden 63 cm^3 einer 1·5normalen methylalkoholischen Kalilauge (das

ist die Hälfte der für die Abspaltung eines Methyls nothwendigen Menge) hinzu und ließ über Nacht stehen. Es hatte sich nur eine minimale Menge eines Niederschlages gebildet, der durch Filtrieren entfernt wurde. Das Filtrat wurde bis zur bleibenden Trübung mit Äther versetzt. Nach kurzer Zeit hatte sich ein reichlicher pulveriger Niederschlag abgesetzt, der abgesaugt und mit Äther nachgewaschen wurde. Das Filtrat ließ auf neuerlichen Zusatz von Äther nur eine sehr geringe Menge eines Niederschlages mehr ausfallen. Vom ätherischen Filtrat wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand mit 31 *cm*³ derselben Kalilauge unter den früher angewendeten Bedingungen versetzt. Mit Äther fiel abermals eine reichliche Menge Niederschlag aus und wurde das vom Äther durch Destillation befreite Filtrat mit 15 *cm*³ Kalilauge versetzt und nochmals mit Äther gefällt. Nach einmaligem Umfällen der so erhaltenen Kalisalze mit Äther gab die Kalibestimmung bereits gut stimmende Werte.

0·3001 *g* bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·1245 *g* K_2SO_4.

In 100 Theilen:



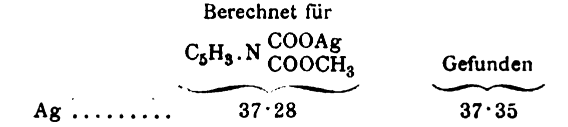
	Berechnet für $C_5H_3.N \begin{smallmatrix} COOK \\ COOCH_3 \end{smallmatrix}$	Gefunden
K	17·80	18·20

Die Gesammtausbeute belief sich auf 26 *g* Kalisalz, d. h. 62% der Theorie.

20 *g* Kalisalz wurden in wenig Wasser gelöst und mit der erforderlichen Menge wässeriger Silbernitratlösung vermischt. Es fiel ein dicker weißer Niederschlag aus, der unter dem Mikroskope rosettenförmig angeordnete Nädelchen erkennen lässt. Nach dem bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaction fortgesetzten Waschen mit Wasser wurde der Niederschlag im Vacuum getrocknet. Stehen am Lichte, sowie Trocknen bei erhöhter Temperatur färben das Salz dunkler. Die Ausbeute betrug 21 *g* an reinem Silbersalz, das ist über 80% der Theorie.

$0 \cdot 2498\,g$ im Vacuum getrocknete Substanz gaben $0 \cdot 0933\,g$ Ag.

In 100 Theilen:



	Berechnet für $C_5H_3 . N \begin{matrix} COOAg \\ COOCH_3 \end{matrix}$	Gefunden
Ag	37·28	37·35

Die trockene Destillation des so erhaltenen Silbersalzes wurde im wesentlichen ebenso ausgeführt, wie sie Ternajgo[1] für das Silbersalz des α-Esters angegeben hat. Den ausgezogenen Theil des Glasrohres, in dem die Destillation vorgenommen wurde, verschloss ich locker mit einem Stöpsel aus Asbest. Bei der Destillation blieben die namentlich gegen Ende auftretenden theerigen Producte darin zurück, und ich erhielt 7 *g* eines hellgelb gefärbten, öligen Destillates.

Beim Abkühlen in Eis erstarrte die Flüssigkeit zum größeren Theile. Der feste Körper wurde scharf abgesaugt und bildete dann eine nadelige schneeweiße Masse vom Schmelzpunkte 38°. Durch starkes Abkühlen und rasches Absaugen des Filtrates konnte noch eine geringe Menge dieses Körpers gewonnen werden. Der noch flüssig gebliebene Antheil wurde fractioniert destilliert und lieferte außer Pyridin eine sehr geringe Menge eines Antheiles, der bei 203° übergieng und beim Abkühlen zu einer weißen Masse erstarrte, deren Schmelzpunkt auch bei 38° lag. Eine Substanz, deren Eigenschaften mit Isonicotinsäuremethylester übereinstimmten, konnte ich nicht finden. Gesammtausbeute 4·5 *g* Nicotinsäuremethylester; der Theorie nach müssten es 10 *g* sein. Die nach Zeisel ausgeführte Methoxylbestimmung lieferte folgende Zahlen:

$0 \cdot 0976\,g$ im Vacuum getrocknete Substanz gaben $0 \cdot 1652\,g$ AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_4NCOOCH_3$	Gefunden
OCH_3	22·63	22·34

[1] Monatshefte für Chemie, 1900, S. 446.

Durch Verseifung des Körpers mit fünfprocentiger Kalilauge und Ausfällen mit Kupferacetat wurde ein blaugrünes Kupfersalz gewonnen, welches mit Wasser gewaschen wurde.

0·1468 *g* bei 105° getrocknetes Salz gaben 0·0376 *g* CuO.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_5H_4NCOO)_2Cu$	Gefunden
Cu	20·5	20·4

Dieses Kupfersalz wurde in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem Filtrate vom Schwefelkupfer krystallisierten nach dem Einengen baumförmig angeordnete Nädelchen eines Körpers aus, dessen Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren aus Wasser von 228° auf 230° anstieg.

0·1226 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·2626 *g* CO_2 und 0·0481 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_4.NCOOH$	Gefunden
C	58·53	58·40
H	4·07	4·36

Verhalten des β-Esters beim Erhitzen.

Die freie Estersäure wurde aus dem Kalisalz in derselben Weise gewonnen, wie es in der I. Mittheilung[1] beschrieben ist. 6·8 *g* Ester wurden im Fractionierkölbchen bei 180° bis zum Aufhören der Gasentwickelung erhalten, wobei eine geringe Menge einer fast wasserhellen Flüssigkeit überdestillierte, die dem Geruche und Ansehen nach aus Pyridin bestand. Dabei verlor die Substanz 2·43 *g* an Gewicht, was einer Abnahme von 35% gleichkommt. Zieht man das in einer Menge von 0·39 *g* übergegangene Pyridin ab, so bleiben immerhin noch 30% Gewichtsabnahme übrig, wogegen sich für die Abspaltung eines Molecüls Kohlensäure 24% berechnen. Das entwickelte Gas wurde durch vorgelegtes Barytwasser als Kohlensäure erkannt.

[1] Monatshefte für Chemie, 1902, S. 250.

Die erhaltene Schmelze wurde mit Äther geschüttelt und hinterließ derselbe nach dem Abblasen eine geringe Menge eines Körpers, dessen Schmelzpunkt bei 37° gefunden wurde und der nach seinen Reactionen Nicotinsäuremethylester ist. Das nach der Verseifung dieses Körpers mit Kalilauge durch Kupferacetat ausgefällte Salz gab bei der Kupferbestimmung folgende Zahlen:

0·1266 *g* bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·0328 *g* CuO.

In 100 Theilen:



	Berechnet für $(C_5H_4NCOO)_2Cu$	Gefunden
Cu	20·5	20·7

Auch der Schmelzpunkt der aus dem Kupfersalze mit Schwefelwasserstoff abgeschiedenen Säure stimmte mit Nicotinsäure überein; er lag bei 229°.

Der in Äther unlösliche Theil der Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und ließen sich drei verschiedene Körper darin nachweisen. Der in Wasser schwierigst lösliche schmolz bei 248° und zeigte im Ansehen und unter dem Mikroskope Übereinstimmung mit Cinchomeronsäure. Der zweite, leichter lösliche Antheil ließ beim Umkrystallisieren aus Wasser seinen Schmelzpunkt von 226° auf 229° ansteigen und gab bei der Elementaranalyse Werte, die für Apophyllensäure gut stimmen.

0·1917 *g*, bei 115° getrocknet, lieferten 0·3728 *g* CO_2 und 0·0650 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_3.N(CH_3)(COO)_2H$	Gefunden
C	53·03	53·05
H	3·86	3·77

Aus dem leichtlöslichsten Antheile konnte ein Körper erhalten werden, dessen Schmelzpunkt bei 170° lag und der das für den α-Ester charakteristische Kupfersalz lieferte, somit α-Methylcinchomeronestersäure ist.

Über Oxyderivate des Naphtochinons

von

P. Friedländer und **L. Silberstern.**

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. technologischen Gewerbemuseums zu Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1902.)

Während die Oxyanthrachinone ihrer technischen Bedeutung entsprechend eine sehr eingehende Bearbeitung gefunden haben, liegen über die Oxyderivate des α- und β-Naphtochinons nur verhältnismäßig wenige Untersuchungen vor. Unsere Kenntnis dieser Verbindungen beschränkt sich bisher auf das β-Oxy-α-naphtochinon und das Juglon der Walnusschalen:

β-Oxy-α-naphtochinon — Juglon

Von Dioxynaphtochinonen sind bekannt:

Naphtazarin — Isonaphtazarin,

während die Theorie im Ganzen 9 Monooxy- und 23 Dioxy- (α- und β-)-naphtochinone voraussehen lässt. Es war anzunehmen, dass die Eigenschaften derartiger isomerer Verbin-

dungen von der relativen Stellung der substituierenden Hydroxylgruppen sehr stark modificiert werden würden, und es schien von Interesse, diese Verhältnisse durch Darstellung neuer Isomeren klarzustellen. Zugleich hofften wir, hiemit einen Beitrag zur Aufklärung einiger Pflanzenstoffe, die wie das Lapachol vermuthlich als Oxynaphtochinonderivate aufgefasst werden müssen, zu geben.

Für die Darstellung von Oxy- und Dioxynaphtochinonen lässt sich vortheilhaft eine Methode anwenden, die für die Gewinung von α- und β-Naphtochinon selbst schon seit längerer Zeit benutzt wird. Letztere bilden sich bekanntlich meist sehr glatt bei der Einwirkung saurer Oxydationsmittel auf *p*- oder *o*-Amidonaphtole oder Diamidonaphtaline, die sich ihrerseits sehr leicht durch Reduction der *p*- oder *o*-Azoderivate der Naphtole oder Naphtylamine erhalten lassen. Verwendet man an Stelle der letzteren combinationsfähige Dioxynaphtaline oder Amidooxynaphtaline, so resultieren zunächst Diamidonaphtole, respective Amidodioxynaphtaline, die bei der Oxydation Oxynaphtochinone liefern. Auf diesem Wege konnte beispielsweise eine neue Synthese des Juglons aus 1,8-Dioxynaphtalin erzielt werden, die Disazoderivate desselben lieferten bei gleicher Behandlung Naphtazarin, aus 2,3-Dioxynaphtalin entstand Isonaphtazarin, aus den Monoazoderivaten des 2, 3, 8-Trioxynaphtalins ein neues isomeres Naphtazarin etc.

OH OH → OH OH ($N_2—x$) Monoazoderivat → OH OH (NH_2) → OH O (O) Juglon

1, 8-Dioxynaphtalin → (y-N_2) OH OH ($N_2—x$) Disazoderivat → (NH_2) OH OH (NH_2) → (OH–) OH O (O) Naphtazarin

2.3-Dioxynaphtalin → → → Isonaphtazarin

2,3,8-Trioxynaphtalin → → → 2,3-Dioxy-5,8-naphtochinon.

Die zu diesen Darstellungen erforderlichen Ausgangsproducte waren zum Theil schon von dem einen von uns vor längerer Zeit beschrieben, zum Theil wurden sie zu diesem Zweck neu dargestellt und durch einige Derivate näher charakterisiert. Einige waren zwar in Patentschriften erwähnt, aber nicht näher beschrieben, so dass auch hier Ergänzungen wünschenswert erschienen.

Juglon.

Das Ausgangsproduct für die Darstellung dieser schon von Bernthsen und Semper synthetisch erhaltenen Verbindung bildete das 1,8-Amidonaphtol, das sich nach der Patentbeschreibung der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. 55404) beim Schmelzen von 1,8-Naphtylaminsulfosäure mit Ätznatron bei 200 bis 220° bildet. Die Ausbeute an reiner Substanz war beim Arbeiten im kleinen wegen ihrer großen Oxydationsneigung eine wenig befriedigende. Wir ergänzen die Angaben der Patentschrift durch folgende Beobachtungen.

Das Sulfat krystallisiert aus heißem Wasser in schwer löslichen Kryställchen von der Zusammensetzung $(C_{10}H_6OHNH_2)_2H_2SO_4$.

0·126 *g* verbrauchten bei der Titration 5·8 *cm*³ Kalilauge (1 *cm*³ = 0·005317 *g* KOH).

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
H_2SO_4	22·01	22·10

Das salzsaure Salz ist in concentrierter Salzsäure schwer löslich und fällt damit aus wässeriger Lösung in farblosen Krystallen aus, die sich an der Luft ziemlich schnell grau färben.

0·289 *g* verbrauchten 15·2 *cm*³ Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6OH.NH_2HCl$
HCl	17·93	18·67

Das freie Amidonaphtol wird zweckmäßig aus seinen Salzen in concentrierter Lösung mit etwas Soda abgeschieden, mit Benzol aufgenommen und krystallisiert daraus auf Zusatz von Ligroin in weissen Nadeln, die sich an der Luft grau färben. Schmilzt unter Schwärzung bei 94 bis 97°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1972 *g* Substanz = 0·541 *g* CO_2 und 0·1017 *g* H_2O.
0·1355 *g* Substanz = 11·3 *cm*³ N bei 16° und 735 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6OHNH_2$
C..........	74·90	75·47
H	5·73	5·67
N	9·29	8·80

Erhitzt man das trockene Hydrochlorat einige Minuten mit circa der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und etwas

wasserfreiem Natriumacetat, so entsteht eine (alkalilösliche) Monoacetylverbindung, die aus heißem Wasser in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkte 138° erhalten wird.

0·142 *g* Substanz = 0·507 *g* CO_2 und 0·0805 *g* H_2O.
0·2491 *g* Substanz = 15·3 *cm*³ N bei 22° und 716 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6(OH)NHCOCH_3$
C........	68·79	69·26
H........	6·29	5·97
N........	6·99	6·97

Amidonaphtol vereinigt sich in essigsaurer Lösung mit einem Molecüle einer Diazoverbindung zu Monoazofarbstoffen, die bei weiterer Einwirkung eines zweiten Molecüls einer Diazoverbindung namentlich bei Gegenwart von etwas Soda leicht in Disazoderivate übergehen.

Die in üblicher Weise erhaltene Combination mit diazotierter Sulfanilsäure bildet einen granatrothen Niederschlag. Derselbe wurde mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure bis zur völligen Entfärbung gekocht, das Filtrat mit Eisenchlorid versetzt und in kleinen Portionen mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende Juglon wird dem gelben Destillat durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen und durch Krystallisation aus Alkohol in gelbrothen Nadeln erhalten.

Die Eigenschaften desselben stimmen mit den in der Literatur angegebenen völlig überein. Schmilzt bei 151° unter vorhergehender Schwärzung (bei circa 125°), löslich in Alkalien mit purpurrother, in concentrierter Schwefelsäure mit blutrother Farbe.

0·1973 *g* Substanz = 0·4957 *g* CO_2 und 0·4952 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6O_3$
C	68·52	68·93
H	3·65	3·45

Naphtazarin.

OH O
OH
O

Der Beweis für die Constitution des Naphtazarins als 7, 8-Dioxy-α-naphtochinon wurde in aller Schärfe zuerst von W. Will[1] erbracht, welcher die Verbindung durch Oxydation von 1, 4, 7, 8-Tetraamidonaphtalin erhielt. Combiniert man nun 1, 8-Diamidonaphtalin in schwach essigsaurer Lösung beispielsweise mit 2 Molecülen diazotierter Sulfanilsäure und reduciert den entstehenden schwerlöslichen, blauvioletten Disazofarbstoff, so konnte es a priori zweifelhaft sein, ob das neben Sulfanilsäure entstehende Tetraamidonaphtalin mit dem von Will erhaltenen identisch oder isomer (und dann von der Stellung 1, 4, 5, 8) ist. Ersteres ist allerdings wahrscheinlicher, denn nach den Erfahrungen der Azofarbenchemie erschwert eine substituierende Gruppe in der Stellung 3 oder 4, offenbar durch sterische Hinderung, den Eintritt des Diazorestes in 4, und diese Beobachtung trifft auch hier zu. Die reducierte Lösung färbt sich an der Luft schnell blau, dann roth und enthält dann durch Äther extrahierbares Naphtazarin, das durch seine charakteristischen Reactionen (Sublimierbarbeit, kornblumenblaue Lösung in Alkalien etc.) zweifellos als solches identificiert werden konnte.

Dieselbe Verbindung wurde auf analogem Wege auch aus den Disazofarbstoffen des 1,8-Dioxynaphtalins, respective des 1, 8-Amidonaphtols erhalten, so dass also auch hier der Eintritt des ersten Molecüls einer Diazoverbindung in die Parastellung, der des zweiten in die Orthostellung zur OH- oder NH_2-Gruppe erfolgt.

Die Analyse des auf diesem Wege erhaltenen Naphtazarins ergab:

[1] Ber., XXVIII, 2234.

0·2057 *g* Substanz = 0·4785 *g* CO_2 und 0·0636 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6O_4$
C	63·44	63·00
H	3·44	3·16

Naphtochinonderivate aus 2,3-Dioxynaphtalin.

Das zu nachstehenden Versuchen benützte 2,3-Dioxynaphtalin wurde theils nach den Angaben von P. Friedländer durch Erhitzen von 2,3-Dioxynaphtalin-6-sulfosäure mit verdünnter Schwefelsäure im Rohre dargestellt, theils erhielten wir durch die Liebenswürdigkeit der Farbwerke Höchst und der Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Comp. eine größere Quantität der Verbindung zur Verfügung gestellt und sagen denselben auch an dieser Stelle unseren besten Dank.

2,3-Dioxynaphtalin zeigt in seinen Reactionen eine sehr viel größere Ähnlichkeit mit Brenzkatechin als das isomere 1,2-Dioxynaphtalin (β-Hydronaphtochinon). (Färbung mit Eisenchlorid, Combinationsfähigkeit mit Diazoverbindungen, Unfähigkeit in ein *o*-Chinon überzugehen.) Wir stellten die noch nicht beschriebenen Methyl- und Äthyläther des 2,3-Dioxynaphtalins dar und fanden, dass namentlich der Monomethyläther eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Guajakol besitzt, die sich nach einer freundlichen Mittheilung von Herrn Dr. S. Fränkel sogar auf die physiologische Wirkung zu erstrecken scheint.

Für die Methylierung des 2,3-Dioxynaphtalins verwandten wir Dimethylsulfat und erhitzten dasselbe in alkoholischer Lösung unter Zugabe der entsprechenden Menge Ätznatron circa $^1/_4$ Stunde. Auch bei Anwendung der berechneten Menge $SO_4(CH_3)_2$ verläuft die Monomethylierung nicht glatt; es bildet sich vielmehr neben etwas unangegriffenem Dioxynaphtalin gleichzeitig Dimethyldioxynaphtalin, deren Trennung von dem Guajakol der Naphtalinreihe in folgender Weise vorgenommen wird. Nach Zusatz von Wasser wird der Alkohol auf dem Wasserbade vertrieben, hierauf mit Natronlauge sehr stark alkalisch gemacht und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt, welcher nur den Dimethyläther aufnimmt. Die extrahierte

alkalische Lösung wird angesäuert und mit Wasserdampf destilliert; Monomethyläther geht über, während Dioxynaphtalin zurückbleibt. (Bei der Aufarbeitung einer Methylierung von 80 *g* Dioxynaphtalin wurden 32 *g* zurückgewonnen und 27 *g* Mono-, 17 *g* Dimethyläther erhalten.)

Monomethyl-2,3-dioxynaphtalin. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 108°, riecht guajakolähnlich, namentlich beim Erwärmen oder Erhitzen mit Wasser. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

0·1058 *g* Substanz = 0·2946 *g* CO_2 und 0·0571 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6OHOCH_3$
C	75·93	75·86
H	5·99	5·75

Dimethyl-2,3-Dioxynaphtalin. Bildet sich quantitativ bei Anwendung von 2 Molecülen $SO_4(CH_3)_2$. Farblose, mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtige Nadeln von intensivem neroliähnlichen Geruche. Schmelzpunkt 115 bis 116°.

0·1493 *g* Substanz = 0·4202 *g* CO_2 und 0·0873 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6(OCH_3)_2$
C..........	76·75	76·59
H	6·49	6·38

Die Äthyläther wurden durch Äthylieren mittels Jodäthyl dargestellt. Trennung wie oben. Der Monoäthyläther $C_{10}H_6OH.OC_2H_5$ schmilzt bei 109 bis 110°, der Diäthyläther bei 96 bis 97°.

2,3-Dioxynaphtalin vereinigt sich sowohl mit einem, wie mit zwei Molecülen einer Diazoverbindung zu Mono-, respective Disazofarbstoffen. Erstere werden zweckmäßig in schwach essigsaurer, letztere in alkalischer Lösung hergestellt. So erhält man

Benzolazodioxynaphtalin $C_6H_5N = N.C_{10}H_5(OH)_2$ beim Eintragen einer schwach salzsauren Lösung von Diazobenzolchlorid aus 12 *g* Anilin in eine feine, schwach essigsaure

Suspension von 20 *g* Dioxynaphtalin, wie sie durch Fällen der Lösung desselben in Natronlauge mit Essigsäure entsteht, und mehrstündiges Rühren. Der in Wasser unlösliche Farbstoff krystallisiert aus Alkohol in schönen, metallisch glänzenden Nadeln; die gelbbraune alkalische Lösung schlägt durch Säuren in ein reines gelbliches Roth um.

0·1559 *g* Substanz = 0·4142 *g* CO_2 und 0·0752 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2N_2$
C	72·45	72·73
H	4·69	4·53

Die in analoger Weise dargestellte Combination Naphthionsäure-Dioxynaphtalin löst sich in heißem Wasser schwierig mit safraninrother Farbe, die durch Alkalien in gelbbraun umschlägt. Bei der Reduction werden sämmtliche Azofarbstoffe natürlich in gleicher Weise gespalten, doch eignet sich für die Darstellung von

Amidodioxynaphtalin

NH_2
OH
OH

aus Löslichkeitsgründen am besten die Combination Sulfanilsäure-Dioxynaphtalin, die noch feucht in eine concentrierte Lösung von Zinnchlorür in concentrierter Salzsäure eingetragen und damit bis zur völligen Entfärbung erwärmt wird. Auf Zusatz von mehr rauchender Salzsäure scheidet sich dann beim Erkalten ein weißer krystallinischer Niederschlag des salzsauren, respective Chlorzinndoppelsalzes des Amidodioxynaphtalins ab, während Sulfanilsäure in Lösung bleibt. Nach dem Absaugen und Waschen mit rauchender Salzsäure löst man in wenig Wasser und erhält das salzsaure Amidodioxynaphtalin auf Zusatz von concentrierter Salzsäure in farblosen Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen. Die freie Verbindung

scheidet sich aus der sauren Lösung auf Zusatz von Bicarbonat oder besser Bisulfit als weißer, sehr oxydabler Niederschlag ab, der aus heißem Wasser in kleinen weißen Kryställchen krystallisiert. Die Verbindung löst sich in Alkalien wie in Säuren und zersetzt sich ohne scharfen Schmelzpunkt gegen 230° unter Dunkelfärbung.

0·1566 *g* Substanz = 11·5 cm^3 N bei 22° und 754 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_5(OH)_2NH_2$
N........	8·25	8·00

Wir hatten erwartet, in der Verbindung die Amidogruppe leicht gegen Hydroxyl austauschen und so zu dem noch wenig untersuchten Pyrogallol der Naphtalinreihe (1, 2, 3-Trioxynaphtalin) gelangen zu können. Leider verliefen zahlreiche Versuche nach dieser Richtung (Hydrolyse bei höherer Temperatur, Einwirkung von Nitrit etc.) resultatlos.

Versetzt man die schwach salzsaure Lösung des Amidodioxynaphtalins in der Kälte unter Umschütteln mit Eisenchlorid, so entsteht zunächst eine intensiv blaue Färbung, die wohl auf die Bildung eines Chinonimids zurückzuführen ist, aber sehr schnell einer rothbraunen Platz macht. Zur Isolierung des Oxydationsproductes schüttelt man zweckmäßig während der Zugabe von Eisenchlorid mit Essigäther und setzt das Eisenchlorid in kleinen Portionen nur so lange zu, als noch eine Vermehrung der Farbenintensität zu beobachten ist. Ein Überschuss bewirkt Verminderung der Ausbeute, die Flüssigkeit färbt sich grünlich. Der Essigätherrückstand wird hierauf zur Entfernung von etwas gelöstem Eisen in Soda gelöst und aus dem Filtrate das Chinon durch verdünnte Schwefelsäure in flimmernden gelbrothen Blättchen ausgefällt, die zur völligen Reinigung noch aus Alkohol oder Essigäther umkrystallisiert werden können.

Die Verbindung zeigt folgende Eigenschaften: Fast unlöslich in Wasser, zersetzt sich bei circa 250°, ohne zu sublimieren; löslich in Alkalien mit intensiv blauvioletter Farbe; Säuren

fällen unverändert wieder aus. Die Lösung in Natronlauge wird beim Erwärmen erst grün, dann fast farblos (hellgelb). Beim Ansäuern fällt ein fast farbloser Körper aus, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Bisulfit löst fast farblos, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die ursprüngliche Verbindung wieder abgeschieden. Bei der Reduction mit Zinkstaub und etwas Salzsäure tritt Entfärbung ein (in einer Lösung in Natriumacetat); das Reductionsproduct konnte aber nur in harziger Form erhalten und mit Naphtopyrogallol nicht identificiert werden. Durch Eisenchlorid scheint daraus das Chinon regeneriert zu werden.

Essigsäureanhydrid ist anscheinend ohne Einwirkung. Anilin liefert beim Erwärmen schlecht charakterisierbare Körper.

Zahlreiche Verbrennungen der (stickstoffreien) Substanz verschiedener Darstellungen ergaben Resultate, aus denen sich eine plausible Formel nicht gut ableiten lässt. Am besten entsprechen die Zahlen der Zusammensetzung $C_{20}H_{10}O_7$, die sich vielleicht in

O O
O O
OH OH
O

auflösen lässt.

Die Grenzwerte der Verbrennungen waren:

0·1330 *g* Substanz = 0·3224 *g* CO_2 und 0·0352 *g* H_2O.
0·1983 *g* Substanz = 0·4779 *g* CO_2 und 0·0536 *g* H_2O.
0·1734 *g* Substanz = 0·4182 *g* CO_2 und 0·0527 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I	II	III	$C_{20}H_{10}O_7$	$C_{10}H_6O_3$
C	66·11	65·7	65·77	66·1	68·96
H	2·94	2·85	3·36	3·3	3·44

Jedenfalls liegt nicht das einfache β-Oxy-β-Naphtochinon $C_{10}H_6O_3$ vor; die Substanz zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit Purpurogallin $C_{20}H_{14}O_9$.

Isonaphtazarin.

O

OH

OH

O

Bei der Combination des 2, 3-Dioxynaphtalins mit zwei Molecülen einer Diazoverbindung muss die Anwesenheit von freiem Ätzkali vermieden werden, da sonst eine noch nicht aufgeklärte Zersetzung eintritt. Wir verfuhren in folgender Weise.

12·8 *g* Dioxynaphtalin wurden in 32 cm^3 zehnprocentiger Natronlauge gelöst und die Lösung durch Zugabe von Bicarbonat sodaalkalisch gemacht. Hiezu gibt man zunächst die Hälfte der aus 28 *g* Sulfanilsäure erhaltenen Diazoverbindung, dann 200 cm^3 einer zehnprocentigen Sodalösung und rührt die zweite Hälfte der Diazoverbindung ein. Die Farbe schlägt von rothbraun nach grauviolett um. Nach mehrstündigem Stehen wird angesäuert und heiß ausgesalzen. Der Diazofarbstoff zeigt in saurer Lösung eine grauviolette Farbe, die durch Alkalien in Rothviolett umschlägt.

Diamidodioxynaphtalin.

NH_2

—OH

—OH

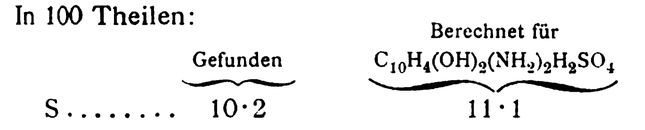
NH_2

10 *g* des Disazofarbstoffes werden in wenig Wasser gelöst und unter Zusatz von 7 *g* Zinnchlorür in concentrierter Salzsäure und etwas metallischem Zinn bis zur völligen Entfärbung reduciert. Das auf Zusatz von rauchender Salzsäure beim Erkalten ausfallende salzsaure Salz wird abgesaugt, mit Salzsäure gewaschen, in wenig Wasser gelöst, etwas Zinn durch Kochen mit Zink entfernt und mit einer concentrierten Lösung von Glaubersalz versetzt. Das Sulfat des Diamidodioxynaphtalins scheidet sich in silberglänzenden, fast farblosen

Blättchen ab, die sich aber selbst im Vacuumexsiccator infolge von Oxydation schnell blau färben und bei der Analyse nur angenäherte Zahlen gaben.

0·3456 *g* Substanz = 0·2544 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:



	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_4(OH)_2(NH_2)_2H_2SO_4$
S........	10·2	11·1

Die freie Base fällt aus den Salzen durch Bisulfit, löst in Alkalien wie in Säuren, ist aber so außerordentlich oxydabel, dass sie nicht näher untersucht wurde. Erwärmt man die wässerige Lösung des Sulfats an der Luft, so färbt sie sich intensiv blau und scheidet einen azurblauen feinen Niederschlag einer offenbar chinonimidartigen Substanz ab. Dieselbe ist auffallend beständig und verändert sich bei mehrstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure anscheinend gar nicht, in Gegensatz zu dem analogen Producte aus 1,8-Diamido-4,7-dioxynaphtalin, das dabei leicht in Naphtazarin übergeht. Concentrierte Schwefelsäure löst braunviolett, Alkalien blau. Beim Erwärmen mit wenig Eisenchlorid (ein Überschuss entfärbt) entsteht Isonaphtazarin, das man aber zweckmäßiger direct aus dem Sulfat oder Hydrochlorid darstellt. Zu einer concentrierten wässerigen Lösung wird nicht ganz die theoretische Menge (2 Molecüle) $FeCl_3$ in concentrierter Lösung zugesetzt, bis die Farbenintensität nicht mehr zunimmt, hierauf auf 80 bis 90° erwärmt und schnell wieder abgekühlt. Das Chinon scheidet sich hiebei in dunkelrothen Krystallen ab. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder Sublimieren erhält man es in metallisch schimmernden, hübschen Kryställchen, welche alle Eigenschaften des Isonaphtazarins zeigen.

0·1837 *g* Substanz = 0·4266 *g* CO_2 und 0·0516 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_4(OH)_2O_2$
C........	63·31	63·15
H........	3·12	3·15

2, 3-Dioxy-5, 8-naphtochinon.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung dieses neuen isomeren Naphtazarins bildete die β-Naphtol-3,6,8-trisulfosäure, deren Darstellung und Eigenschaften bereits in einer älteren Patentschrift der Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning (D. R. P. 22.038) beschrieben sind und die sich nach den Angaben durch Sulfurieren von β-Naphtol in beliebiger Menge leicht erhalten lässt. Die weitere Verarbeitung ist aus nachstehendem Schema ersichtlich.

Da über die einzelnen Zwischenproducte theils sehr ungenügende, theils nicht correcte Angaben in der Patentliteratur

vorliegen, scheint es uns angezeigt, unsere Beobachtungen darüber hier kurz wiederzugeben.

2, 3- und 2, 8-Dioxynaphtalindisulfosäure.

80 *g* β-naphtoltrisulfosaures Natron wurden in eine auf 190 bis 200° erhitzte Schmelze aus 220 *g* Ätznatron und wenig Wasser allmählich eingetragen und die Temperatur unter Umrühren auf 240 bis 250° erhöht, bis nach kurzer Zeit das Schäumen nachlässt und das Verschwinden der intensiv grünen Fluorescenz einer gelösten Probe die Beendigung der Reaction anzeigt. Man löst die Schmelze in Wasser, säuert mit circa 550 cm^3 Salzsäure an und lässt erkalten, worauf sich das in Kochsalzlösung ziemlich schwer lösliche Natronsalz einer Dioxynaphtalindisulfosäure I schnell abscheidet (circa 20 *g*). Bei längerem Stehen in der Kälte scheidet sich das leichter lösliche Salz einer isomeren Säure II ebenfalls krystallinisch ab (circa 10 *g*).

Das schwer lösliche Natronsalz der Säure I lässt sich durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser leicht rein (silberweiße, nierenförmige, aus feinen Nädelchen bestehende Drusen) erhalten.

0·2693 *g* Substanz, bei 110° getrocknet = 0·1051 *g* Na_2SO_4.
0·3893 *g* Substanz, bei 110° getrocknet = 0·4930 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

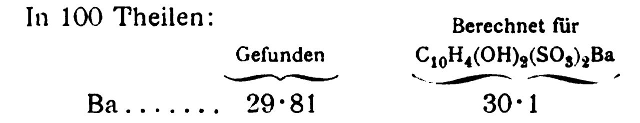
	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_4(OH)_2(SO_3Na)_2$
Na.......	12·64	12·63
S........	17·39	17·57

Die Lösung des Salzes I gibt mit Eisenchlorid eine schnell vergängliche blaue Färbung, die durch Zinn zu fast farblos verblasst. Silbernitrat wird unter Bildung eines Silberspiegels reduciert. Die sodaalkalische Combination mit Sulfanilsäure ist rein roth, säurebeständig und wird durch Natronlauge violett gefärbt.

Das Natronsalz der Säure II ist durch Umkrystallisieren aus Wasser, bei kleineren Quantitäten wenigstens, kaum rein und frei von I zu erhalten. Wir fanden jedoch, dass ihr durch

Umsetzung mit Chlorbarium leicht erhältliches **Baryumsalz** (in Gegensatz zu dem der schwerlöslichen Säure II) in Wasser ziemlich schwer löslich ist; es krystallisiert daraus in schönen weißen Nadeln.

0·3290 *g* Substanz = 0·1668 *g* $BaSO_4$.



In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_4(OH)_2(SO_3)_2Ba$
Ba.......	29·81	30·1

Die Salze der Säure II geben mit Eisenchlorid eine beständige violettblaue Färbung. Die Nuancen ihrer Azoderivate sind etwas gelbstichiger als die der Säure I. Die Frage, welche der beiden möglichen Stellungen der Säure I, welche der Säure II zukommt, scheint uns durch folgende interessante Farbenreaction entschieden. Versetzt man eine verdünnte Lösung der Säure II mit ein paar Tropfen Formaldehyd und etwas concentrierter Salzsäure, so tritt keine bemerkenswerte Veränderung ein. Die Säure I färbt sich unter gleichen Bedingungen zunächst **intensiv blauviolett** und scheidet einen dunkelblauen Niederschlag ab. Wir fanden nun, dass auch die bekannten Säuren

OH, OH, SO_3H und OH, OH, OH, SO_3H

Dioxysäure *R* — Dioxysäure *G*

die gleichen Unterschiede zeigen, ferner dass allgemein alle uns zugänglichen 2, 8-Dioxyderivate der Naphtalinreihe mit Formaldehyd und Salzsäure eine blauviolette Farbenreaction zeigen, die 2, 3-Derivate dagegen nicht. Aller Wahrscheinlichkeit nach besitzt daher die Säure II die Constitution einer 2, 3-Dioxynaphtalin-3, 6-disulfosäure, die Säure I die einer 2, 8-Dioxynaphtalin-3, 6-disulfosäure. In dem D. R. P. 67563[1] der Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brünning ist ohne zwingende Gründe dieselbe Vermuthung geäußert.

[1] Friedländer, III, S. 461.

2, 3, 8-Trioxynaphtalinsulfosäure.

OH

OH

OH

SO_3H

Setzt man die Natronschmelze der β-Naphtoltrisulfosäure einige Zeit bei 240 bis 250° fort, so wird eine zweite Sulfogruppe durch OH ersetzt und man erhält in guter Ausbeute als einheitliches Product Trioxynaphtalinmonosulfosäure, deren Natronsalz sich beim Ansäuern krystallinisch abscheidet. Wir erhielten durch die Liebenswürdigkeit der Firma L. Cassella & Comp., der wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen, eine größere Quantität des Salzes.

Dasselbe ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisiert aus heißem in hübschen, bräunlich gefärbten Nadeln. Das schwer lösliche Baryumsalz bildet silberglänzende Blättchen.

0·369 *g* Substanz = 0·1315 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(CH_{10}H_4(OH)_3SO_3)_2Ba$
Ba.......	20·93	21·17

Die wässerige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Silbernitrat wird reduciert, Formaldehyd und Salzsäure färbt tiefviolett und scheidet dann einen ebenso gefärbten Niederschlag ab.

Trioxynaphtalin.

OH

—OH

—OH

Die Darstellung dieser Verbindung durch Hydrolyse der Sulfosäure bei 210 bis 220° ist in dem D. R. P. 112.098 von

L. Cassella & Comp. beschrieben; wir fanden es für das Arbeiten im kleinen vortheilhafter, die Temperatur etwas zu erniedrigen, wobei allerdings etwas Sulfosäure unangegriffen bleibt, das Trioxynaphtalin aber wesentlich reiner und frei von Zersetzungsproducten erhalten wird.

100 *g* Trioxynaphtalinsulfosäure wurden mit 400 *g* Wasser und 10 *g* concentrierter Schwefelsäure im Autoclaven 5 Stunden auf 175 bis 180° erhitzt.

Man extrahiert mit Äther und nimmt den Ätherrückstand mit siedendem Xylol auf, aus dem sich das Trioxynaphtalin in gelblichen Nädelchen beim Erkalten fast vollständig wieder abscheidet. Die Verbindung schmilzt bei 175° (Cassella 165°) und ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht, in (kaltem) Benzol und Ligroin fast unlöslich. Mit Eisenchlorid gibt die verdünnte wässerige Lösung eine schwarzblaue Färbung, dann einen dunklen Niederschlag, mit Formaldehyd und Salzsäure eine weißliche Trübung, die sich mit mehr Salzsäure beim Erwärmen zu einem graugrünlichen Niederschlage zusammenballt.

Die Analyse ergab:

0·1764 *g* Substanz = 0·4391 *g* CO_2 und 0·0712 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_5(OH)_3$
C	67·99	68·18
H	4·48	4·54

Die in üblicher Weise durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhaltene Triacetylverbindung schmilzt bei 143 bis 144°. Grünliche Krystalle (aus verdünntem Alkohol), leicht löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol, schwer in Wasser, Ligroin und Äther.

0·1985 *g* Substanz = 0·4673 *g* CO_2 und 0·0842 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_5(OCOCH_3)_3$
C	64·02	63·57
H	4·71	4·63

Eine vollständige Methylierung wird erzielt, wenn man Trioxynaphtalin (2 *g*) in Alkohol (15 cm^3) löst, Dimethylsulfat (5·5 *g*) zusetzt und in der Wärme allmählich mit concentrierter Natronlauge (2 *g* NaOH) alkalisch macht. Das alkaliunlösliche Trimethoxynaphtalin krystallisiert aus Ligroin in schönen kleinen Prismen vom Schmelzpunkte 127 und 128° und zeigt beim Erwärmen einen an Nelken und Thymol erinnernden Geruch.

0·1331 *g* Substanz = 0·3486 *g* CO_2 und 0·0800 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_5(OCH_3)_3$
C........	71·43	71·55
H........	6·67	6·42

Bei der Combination des Trioxynaphtalins mit einem Molecül einer Diazoverbindung ist theoretisch die Bildung von drei verschiedenen Azofarbstoffen gleicher Zusammensetzung möglich, die bei der Reduction drei isomere Amidotrioxynaphtaline liefern würden:

OH, OH, OH, NH_2 — I.; OH, NH_2, OH, OH — II.; OH, OH, OH, NH_2 — III.

Bei der Oxydation derselben durfte man erwarten, aus I in normaler Weise ein 2,3-Dioxy-5,8-(α)-naphtochinon zu erhalten, aus II (dessen Bildung übrigens aus sterischen Gründen unwahrscheinlich ist) und III dagegen Dioxy-β-naphtochinone, respective deren Oxydationsproducte (vergl. die Oxydation des Amido-2,3-dioxynaphtochinons S. 11).

Der Versuch zeigte, dass bei der Combination in schwach essigsaurer Lösung einheitliche Azofarbstoffe resultieren, deren Reductionsproduct sich in normaler Weise zu einem Dioxynaphtochinon oxydieren lässt. Letzteres färbt Beizen nur sehr schwach, während nach den bisherigen Erfahrungen von einem

Dioxynaphtochinon II und III das Gegentheil zu erwarten gewesen wäre. Wir sind daher geneigt, dem erhaltenen Dioxychinon die Formel

Hystazarin

zuzuschreiben und es als Analogen des Hystazarins zu betrachten, dem bekanntlich im Gegensatz zum Alizarin die Fähigkeit, Beizen zu färben, fast ganz abgeht.

Wir verfuhren zur Darstellung der Verbindung in folgender Weise: Der wie üblich aus Trioxynaphtalin und diazotierter Sulfanilsäure in schwach essigsaurer Lösung dargestellte Monoazofarbstoff ist orangeroth. Die Lösung wird durch Soda und Ammoniak rothviolett, durch Natronlauge blauviolett gefärbt. Die Reduction erfolgte durch Eintragen des Farbstoffs (10 *g*) in eine Lösung von Zinnchlorür (11 *g*) in concentrierter Salzsäure unter Zugabe von etwas Zinn. Concentrierte Salzsäure scheidet das salzsaure Salz ab, das nach dem Absaugen und Auswaschen mit concentrierter Salzsäure durch Zugabe von Glaubersalz zur concentrierten Lösung in das Sulfat übergeführt wurde. Farblose, ziemlich schwer lösliche Krystalle, die sich durch Oxydation an der Luft schnell braunoliv färben, weshalb von einer Analyse abgesehen wurde. Bei der Oxydation mit Eisenchlorid (in der Kälte) ist ein Überschuss, der unter Grünfärbung weitere Zersetzung bedingt, sorgfältig zu vermeiden (vergl. S. 10). Man extrahiert wiederholt mit Äther und reinigt den Ätherrückstand durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Kleine, braunrothe, gekreuzte Nädelchen, löslich in Bicarbonat und Soda mit violetter Farbe. Durch Natronlauge tritt eine grüne Färbung ein, die beim Erwärmen verschwindet. Mit Bisulfit verbindet es sich zu einem Additionsproduct. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt es sich (ohne zu schmelzen) und sublimiert nur zum kleinsten Theil.

0·1406 *g* Substanz = 0·3246 *g* CO_2 und 0·0427 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_4(OH)_2O_2$
C..........	62·96	63·15
H	3·37	3·15

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Diacetylverbindung, die aus verdünnter Essigsäure in hübschen goldgelben Blättchen krystallisiert und unter vorheriger Dunkelfärbung (bei 55°) bei 65 bis 67° schmilzt.

0·1158 *g* Substanz gaben 0·2587 *g* CO_2 und 0·0383 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_4O_2(OCOCH_3)_2$
C........	60·9	61·31
H	3·67	3·65

Über *o-p*-Dinitrozimmtsäure

von

P. Friedländer und **R. Fritsch.**

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. Technologischen Gewerbemuseums zu Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1902.)

Vor längerer Zeit hatte der eine von uns eine Reihe von Versuchen angestellt,[1] um durch Einwirkung von Salpetersäure auf die drei bekannten *o*-, *m*-, *p*-Nitrozimmtsäuren zu im Benzolkern substituierten Dinitrozimmtsäuren zu gelangen. In der That wurde hierbei, besonders glatt namentlich bei den *m*- und *p*-Nitrozimmtsäuren, auch ein Wasserstoffatom durch die Nitrogruppe ersetzt.

Die Untersuchung dieser Dinitrozimmtsäuren (respective Dinitrozimmtsäureäther) ergab das unerwartete Resultat, dass die Nitrogruppe nicht ein Wasserstoffatom des Benzolkernes, sondern der ungesättigten Seitenkette ersetzt, so dass der beispielsweise aus *p*-Nitrozimmtsäureäther entstehende Dinitroäther die Formel

$$NO_2\text{—}C_6H_4\text{—}CH = C(NO_2)\text{—}COOC_2H_5$$

besitzt.

Es konnte also damals auf diesem Wege eine Kernsubstitution nicht erzielt werden.

Nachdem nun vor kurzem die Darstellung des bisher unbekannten *o-p*-Dinitrobenzaldehyds gelungen war, wurden die Versuche wieder aufgenommen und führten, wie zu er-

[1] Liebig's Annalen, *229*, 203.

warten, bei Anwendung der Perkin'schen Reaction mit Leichtigkeit zu der gesuchten *o*-*p*-Dinitrozimmtsäure, die wir im folgenden durch Darstellung einiger Derivate näher charakterisieren.

_o_-_p_-Dinitrozimmtsäure:

$$C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH = CH—COOH$$

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt entsprechend der größeren Reactionsfähigkeit des *o*-*p*-Dinitrobenzaldehyds leichter und schneller als die der Zimmtsäure aus Benzaldehyd. Es ist sogar zweckmäßig, um die Bildung von harzartigen Körpern zu vermeiden, die Dauer der Reaction abzukürzen und bei niedrigerer Temperatur zu arbeiten. Wir verfuhren in folgender Weise:

10 *g* *o*-*p*-Dinitrobenzaldehyd wurden mit 20 *g* Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 10 *g* wasserfreiem essigsauren Natron 2 bis 3 Stunden am Rückflusskühler im Ölbade auf 160° C. erhitzt; man entfernte hierauf den Überschuss des Essigsäureanhydrids durch Erwärmen des Reactionsproductes am Wasserbade, löste den Rückstand in heißem Wasser unter Zusatz von Soda bis zur schwach alkalischen Reaction, kochte kurze Zeit mit Thierkohle und säuerte das heiße Filtrat mit Salzsäure an.

Die Dinitrozimmtsäure scheidet sich beim Erkalten in gelblichbraunen Krystallen ab, die durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser oder Toluol leicht vollkommen gereinigt werden können. Die Substanz bildet so hellgelbliche Nädelchen vom Schmelzpunkte 179° C.

Sie ist in heißem Wasser und heißem Benzol, in Alkohol und Eisessig leicht löslich.

Die Verbindung ist eine starke Säure, welche sich in der Wärme in essigsaurem Natron löst.

Analysen:

0·1592 *g* Substanz gaben 0·2677 *g* CO_2 und 0·0402 *g* H_2O.
0·1067 *g* Substanz gaben bei 28° C. und 756 *mm* 11·9 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2CH{=}CH.COOH$
C........	45·80	45·37
H........	2·74	2·52
N	12·18	11·77

Das Natronsalz bildet in Wasser leicht lösliche, bräunliche Kryställchen, die in Kochsalzlösung fast unlöslich sind.

Leicht löslich sind ferner das Kalium- und Ammoniumsalz.

Das Bariumsalz krystallisiert in ziemlich leicht löslichen, gelblichen Nadeln; die Analyse des bei 120° C. getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

0·4074 *g* Bariumsalz gaben 0·1529 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Ba	22·61	22·09

Das Silbersalz krystallisiert aus heißem Wasser in schwer löslichen, gelblichen Nädelchen von der Zusammensetzung: $C_9H_5O_6N_2Ag$.

0·3071 *g* Silbersalz gaben 0·1267 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Ag	31·30	31·27

Das Zinksalz bildet in Wasser leicht lösliche Nädelchen.

Die Blei-, Eisen-, Mangan-, Cobaltsalze bilden amorphe unlösliche Niederschläge.

Sämmtliche Salze verpuffen beim Erhitzen in trockenem Zustande und müssen auf nassem Wege analysiert werden.

Der Äthyläther der *o-p*-Dinitrozimmtsäure wurde in üblicher Weise durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung erhalten.

Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Benzol und Alkohol. Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkte 94° C.

Stickstoffbestimmung:

0·1202 *g* Substanz gaben bei 21° C. und 752 *mm* B. 11·8 *cm*³ N.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N...........	10·68	11·04

Der ungesättigte Charakter der Dinitrozimmtsäure documentiert sich in dem Verhalten der Säure gegen Brom, doch wird dasselbe wesentlich langsamer addiert als bei Zimmtsäure. Erst bei mehrtägigem Stehen in einer Bromatmosphäre tritt die berechnete Gewichtszunahme ein unter Bildung von Dinitrozimmtsäuredibromid. Denselben, wenn auch nicht ganz so stark verzögernden Einfluss übt bekanntlich bereits die Anwesenheit einer Nitrogruppe auf die Seitenkette aus, und V. Drewsen[1] fand, dass *p*-Nitrophenylpropiolsäure in Bromdampf statt vier nur zwei Atome Brom aufnimmt.

Zur Darstellung der Säure wurde feingepulverte Dinitrozimmtsäure in flacher Schicht mehrere Tage im Exsiccator Bromdämpfen ausgesetzt, bis die berechnete Gewichtszunahme erreicht war. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohproduct hierauf in essigsaurem Natron gelöst, die Säure aus dem Filtrat ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so große gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 212°, die sich in Alkohol, Essigäther und Eisessig leicht lösen. Das Brom scheint in der Verbindung sehr locker gebunden zu sein, da die Säure schon durch heißes Wasser allmählich angegriffen wird. Infolgedessen wurden auch bei der Analyse keine scharfen Zahlen erhalten.

0·2269 *g* Substanz gaben 0·2055 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2CHBr.CHBr.COOH$	Gefunden
Br	39·15	38·38

[1] Liebig's Annalen, *112*, 150.

Bei Zugabe von etwas Natronlauge zur alkoholischen Lösung tritt schon in der Kälte eine sofortige Abspaltung von Bromnatrium ein. Die hiebei enstehende Dinitrophenylpropiolsäure wurde nicht näher untersucht. Im Vergleich zur *p*-Nitrozimmtsäure zeigt die Dinitrozimmtsäure auch gegen Salpeterschwefelsäure ein wesentlich indifferenteres Verhalten. Eine Nitrierung der Seitenkette findet unter gleichen Bedingungen hier nicht statt; die Säure bleibt vielmehr in der Kälte unangegriffen.

Die Reduction der Dinitrozimmtsäure führt unter verschiedenen Versuchsbedingungen zu wesentlich verschiedenen Resultaten.

Bei der Einwirkung von Eisenvitriol und Ammoniak, respective Soda war die Entstehung einer Diamidozimmtsäure zu erwarten, die aber sehr leicht zersetzlich (oxydabel) zu sein scheint. Aus dem alkalilöslichen Reductionsproducte, das einen rothbraunen amorphen Niederschlag darstellt, konnten wir einen krystallisierbaren Körper nicht isolieren.

Glatter verläuft die Reduction in saurer Lösung, wobei allerdings gleichzeitig eine Abspaltung von Wasser einzutreten scheint. Das Reactionsproduct dürfte als Amidocarbostyril aufzufassen sein:

$CH=CH-COOH$, NO_2, NO_2 → CH, CH, $C.OH.$, NH_2, N

Trägt man Dinitrozimmtsäure in eine concentrierte Lösung von Zinnchlorür in etwas rauchender Salzsäure bei Gegenwart von etwas metallischem Zinn ein und erwärmt nach Beendigung der lebhaften Reaction noch einige Zeit auf dem Wasserbade, so erstarrt auf Zusatz von überschüssiger rauchender Salzsäure die sirupöse Lösung in der Kälte zu einem Brei fast farbloser Krystalle, die abgesaugt und durch Waschen mit concentrierter Salzsäure vollständig von Zinn befreit werden. In Wasser lösen sich dieselben leicht; Natriumacetat oder Soda fällt aus der Lösung eine Base, in welcher die Anwesenheit einer Amidogruppe durch Diazotieren leicht nachzuweisen ist. Zur Reinigung

lässt sich dieselbe aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisieren und bildet dann farblose, sich allmählich etwas röthlich färbende, lange Nadeln, welche erst oberhalb 250° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sowie heißem Wasser, schwer löslich in kaltem. Eine Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0·2698 *g* Substanz = 0·6753 *g* CO_2 und 0·1263 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_8N_2O$	Gefunden
C..........	67·9	67·5
H	5·0	5·2

Mit Säuren bildet die Verbindung gut krystallisierende Salze, in denen sie zweibasisch auftritt. Dagegen sind die auch im Carbostyril bereits schwach entwickelten sauren Eigenschaften der Hydroxylgruppe hier nicht mehr zu constatieren. Amidocarbostyril löst sich in Natronlauge nicht leichter als in Wasser. Die Untersuchung der Verbindung wird fortgesetzt.

Dinitrobenzalmalonsäure:

$$C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH=C\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$$

Die Bildung dieser Verbindung erfolgt auffallend leicht und quantitativ bei der Einwirkung von Dinitrobenzaldehyd auf Malonsäure bei Gegenwart von etwas Eisessig.

Man erwärmt gleiche Theile Dinitrobenzaldehyd und Malonsäure mit dem halben Gewichtstheile Eisessig auf dem Wasserbade circa $^1/_2$ Stunde, bis eine Probe in kaltem Wasser vollkommen löslich ist, verdünnt hierauf mit Wasser und scheidet die gebildete Benzalmalonsäure durch Zusatz von rauchender Salzsäure in der Kälte ab.

Die zunächst ölig ausfallende Säure erstarrt beim Umrühren krystallinisch und wird zur völligen Reinigung aus

wenig Wasser, eventuell unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisiert.

Man erhält so außerordentlich feine, fast farblose Krystalle, welche sich beim Absaugen filzartig zusammenlegen.

Die Säure ist in Wasser und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Sie schmilzt wasserhaltig bei 49° C. und verliert beim Erhitzen auf circa 150° C. allmählich Kohlensäure. Die Zersetzung erfolgt schwieriger als die der Benzalmalonsäure und nicht so glatt.

Die entstehende Dinitrozimmtsäure wurde durch ihren Schmelzpunkt etc. identificiert.

Die Benzalmalonsäure krystallisiert mit einem Molecül Wasser, welches sie erst beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure abgibt, und schmilzt dann wasserfrei bei 167°.

Verbrennung:

Substanz: 0·2012 *g* = 0·2968 *g* CO_2.
0·2074 *g* = 0·3068 *g* CO_2 und 0·051 H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_8$	Gefunden	
C.......	40·00	40·23	40·33
H	2·66	—	2·73

Wasserbestimmung:

Substanz: 0·1348 *g* verloren 0·0068 HO_2.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	6·0	5·05

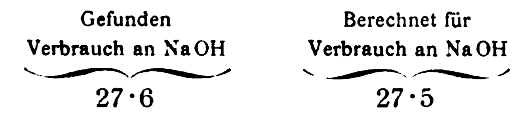
Wie sich aus der Titration der Säure mit Natronlauge ergibt, ist sie zweibasisch und entspricht der Zusammensetzung

$$\underset{(NO_2)_2}{C_6H_3}-CH=C\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOH.\end{matrix}$$

Analyse:

Substanz: 0·4817 *g* verbraucht zur Titration: 27·00 cm^3 NaOH (1 cm^3 = 0·00494 *g* NaOH).

In 100 Theilen:



Gefunden Verbrauch an NaOH	Berechnet für Verbrauch an NaOH
27·6	27·5

Das Bariumsalz der Säure ist durch seine Löslichkeitsverhältnisse ausgezeichnet; versetzt man eine mit Ammoniak genau neutralisierte Lösung der Säure in Wasser mit Chlorbarium, so scheidet sich in der Kälte zunächst nichts aus, beim Erwärmen auf 80 bis 90° C. beginnt die Abscheidung fast farbloser, glänzender Nädelchen des Bariumsalzes, das, einmal abgeschieden, in Wasser außerordentlich schwer löslich ist und auch von Essigsäure nur langsam zersetzt wird.

Das bei 110° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Salz enthält noch ein Molecül Krystallwasser, das erst bei 140° C. entweicht. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Substanz: 0·3137 *g*, gefunden 0·1666 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_4N_2O_8Ba + 1 H_2O$	Gefunden
Ba	31·48	31·49

Wasserbestimmung:

0·5033 *g* verloren bei 140° 0·0024 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	4·13	4·76

Das Silbersalz bildet schwer lösliche, gelblichweiße Nädelchen, die sich aus viel heißem Wasser umkrystallisieren lassen.

Für die Darstellung des Diäthyläthers der Säure verfuhren wir nach der von Knövenagel vorgeschlagenen Methode und erwärmten Dinitrobenzaldehyd mit Malonsäureäthyläther unter Zusatz von einigen Tropfen Piperidin auf dem Wasserbade.

Nach achtstündigem Erwärmen erstarrt die Masse zu einem Brei von gelblichen Krystallen, welche abgesaugt, mit

Äther gewaschen und zur Reinigung aus Benzol umkrystallisiert wurden. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 97° C.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0·2261 *g* = 16·8 cm^3 N bei 19° und 752 *mm*.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N	8·28	8·44

X. SITZUNG VOM 24. APRIL 1902.

Das Comité zur Feier des vierzigjährigen Docenten-Jubiläums Hofrath Prof. Gustav Tschermak's in Wien übersendet ein Exemplar der Erinnerungs-Medaille sammt Bericht.

Das w. M. Prof. F. Becke hat behufs Instruction der Bauleitung am 8. bis 11. April die nördliche Mündung des Tauerntunnels bei Böckstein besucht und berichtet über die gemachten geologischen Beobachtungen.

Prof. F. Berwerth erstattet einen Bericht über die Einleitung von geologischen Beobachtungen und die ersten Aufschlüsse im Südflügel des Tauern-Tunnels.

Das w. M. Hofrath L. Pfaundler in Graz übersendet zwei im mathem.-physikal. Cabinete der Universität Graz ausgeführte Arbeiten:

I. »Apparate zur Bestimmung der Temperaturveränderungen beim Dehnen oder Tordieren von Drähten«, von Prof. A. Wassmuth in Graz.

II. »Über die Anwendung des Principes des kleinsten Zwanges auf die Schwingungen einer Saite«, von stud. phil. H. Brell in Graz.

Prof. Dr. Gustav Jäger überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Der innere Druck, die innere Reibung, die Größe der Molekeln, und deren mittlere Weglänge bei Flüssigkeiten«.

Dr. Felix M. Exner überreicht eine Arbeit mit dem Titel: »Versuch einer Berechnung der Luftdruckänderungen von einem Tage zum nächsten«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Haynald-Observatorium: Publicationen, Heft VIII: Protuberanzen, beobachtet in den Jahren 1888, 1889, 1890 von J. Fényi, S. J. Mit 2 Lithographien und 10 großen Tafeln in Heliogravure. Kalocsa, 1902. 4°.

— — Gewitter-Registrator. Construiert von P. J. Schreiber S. J.; beschrieben von J. Fényi, S. J. 8°.

Association géodésique internationale: Comptes-rendus des séances de la treizième conférence générale. Rédigé par H. G. Van de Sande Bakhuyzen; avec 5 cartes et planches. 1901. 4°.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CXI. BAND. V. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XI. SITZUNG VOM 9. MAI 1902.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 110, Abth. IIa, Heft X (December 1901). — Monatshefte für Chemie, Bd. XXIII, Heft III (März 1902).

Der Vorsitzende, Präsident Prof. E. Sueß, macht Mittheilung von dem am 7. Mai l. J. in Wien erfolgten Ableben des wirklichen Mitgliedes der philosophisch-historischen Classe, Herrn Hofrathes Prof. Dr. Adolf Beer.

Die anwesenden Mitglieder erheben sich zum Zeichen ihres Beileides von den Sitzen.

Das Präsidium gibt Kenntnis von einem Schreiben des c. M. Prof. Josef Seegen in Wien, durch welches ein Preis gestiftet wird, die Frage betreffend, ob der Stickstoff der im Thierkörper umgesetzten Albuminate zum Theil in Gasform ausgeschieden wird.

Dieses Schreiben wird in der nächsten Nummer des »Anzeigers« veröffentlicht werden.

Der akademische Senat der königl. Fridericianischen Universität in Christiania übersendet eine Einladung zu der am 5. bis 7. September l. J. abzuhaltenden Feier des hundertjährigen Geburtstages von Nicolaus Heinrich Abel.

Das w. M. Prof. G. Goldschmiedt übersendet eine im chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit von Dr. Alfred Kirpal: »Über Cinchomeronsäureester und Apophyllensäure« vor.

Das w. M. Hofrath L. Pfaundler übersendet eine Arbeit von Prof. A. Wassmuth in Graz, betitelt: »Über eine Ableitung der allgemeinen Differentialgleichungen der Bewegung eines starren Körpers«.

Dr. Karl Kellner in Wien übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Über das Verhalten von Brom gegen elektrische Ströme von hoher Spannung«.

Prof. Eduard Doležal in Leoben übersendet eine Arbeit mit dem Titel: »Photogrammetrische Lösung des Wolkenproblems aus einem Standpunkte bei Verwendung der Reflexe«.

Herr Robert Willnauer in Wien übersendet zwei versiegelte Schreiben zur Wahrung der Priorität, beide mit der Aufschrift: »Der Nerv«.

Das w. M. Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. W. Burstyn: »Über den Metaldehyd«.

Hofrath Lieben überreicht ferner die folgenden zwei Arbeiten aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium:

I. »Über die isomeren Pyrogalloläther«, von J. Herzig und J. Pollak.
II. »Notiz zur Kenntnis der Phtaleïne«, von J. Herzig und J. Pollak.

Das w. M. Prof. Franz Exner legt eine in seinem Institute von Dr. R. Fischer ausgeführte Arbeit vor: »Über die Elektricitätserregung bei dem Hindurchgange von Luftblasen durch Wasser«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Gouvernement des Staates Pará: Quarto centenario do descobrimento do Brazil o Pará em 1900. Pará, 1900. 4°.
Molisch Hans: Studien über den Milchsaft und Schleimsaft der Pflanzen. Mit 33 Holzschnitten im Texte. Jena, 1901. 8°.

XII. SITZUNG VOM 15. MAI 1902.

Professor Dr. Ed. Lippmann übersendet folgende drei im k. k. III. chemischen Universitätslaboratorium von ihm in Gemeinschaft mit Assistenten Isidor Pollak ausgeführten Abhandlungen:

I. »Über die Einwirkung von Benzylchlorid auf Anthracen.«

II. »Über die Einwirkung von Chlorschwefel auf Benzol.«

III. »Zur Erkennung aromatischer Kohlenwasserstoffe.«

K. k. Sectionschef i. R. Dr. Josef Ritter Lorenz v. Liburnau überreicht eine Abhandlung mit dem Titel: »Ergänzung zur Beschreibung der fossilen *Halimeda Fuggeri*«.

Das c. M. Director Theodor Fuchs legt eine Mittheilung vor unter dem Titel: »Über ein neuartiges Pteropodenvorkommen aus Mähren, nebst Bemerkungen über einige muthmaßliche Äquivalente der sogenannten ‚Niemtschitzer Schichten'«.

Ferner legt derselbe eine zweite Mittheilung vor, betitelt: »Über einige Hieroglyphen und Fucoiden aus den paläozoischen Schichten von Hadjin in Cilicien«.

Das w. M. Hofrath F. Steindachner berichtet über eine neue *Ptyodactylus*-Art, welche während der südarabischen Expedition (von Prof. Simony) in mehreren Exemplaren gesammelt und von ihm früher für identisch mit dem indischen *P. homolepis* Blanf. gehalten worden war (siehe Anzeiger der kais. Akad., Jahrg. XXXVI, 1899, S 162).

Das w. M. Hofrath Ad. Lieben überreicht die folgenden drei in seinem Laboratorium ausgeführten Arbeiten:

I. »Über die Producte der gemäßigten Verbrennung von Isopentan, *n*-Hexan und Isobutylalkohol«, von Richard v. Stepski.

II. »Über eine Synthese alkylierter Glutarsäuren aus β-Glycolen (I. Mittheilung: Synthese der α-Methylglutarsäure)«, von Adolf Franke und Moriz Kohn.

III. »Über das Oxim des Diacetonalkohols und über ein Oxyhexylamin«, von Moriz Kohn und Gustav Lindauer.

Selbständige Werke oder neue der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Dziobek O., Dr.: Lehrbuch der analytischen Geometrie. II. Theil: Analytische Geometrie des Raumes. Mit 36 Figuren im Texte. Braunschweig, 1902. 8°. (Verlag von A. Graff's Buchhandlung.)

Einwirkung von Chlorschwefel auf Benzol

von

Eduard Lippmann und **Isidor Pollak.**

Aus dem III. chemischen Universitätslaboratorium des Prof. E. Lippmann.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Mai 1902.)

Benzol des Handels wird mit 15% Chlorschwefel 192 Stunden am Wasserbade erwärmt, bis die Salzsäure-Entwickelung aufgehört hat. Man destilliert das Benzol mit Wasserdämpfen ab, trocknet es mit Chlorcalcium, nachdem es vorher mit verdünnter Lauge gewaschen war. Bei der Destillation siedet es constant bei 81°. Dasselbe wurde vollkommen thiophenfrei gefunden, da es mit Isatin und Schwefelsäure keine Indopheninreaction mehr zeigt. Thiophenfreies Benzol verhält sich bei 100° selbst nach 10 Stunden vollkommen indifferent.

Wahrscheinlich wird ein Halogenderivat des Thiophens gebildet.

Zur Erkennung aromatischer Kohlenwasserstoffe

von

Eduard Lippmann und **Isidor Pollak.**

Aus dem III. chemischen Universitätslaboratorium des Prof. E. Lippmann.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Mai 1902.)

Nach Baeyer erfolgt bekanntlich die Condensation aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Aldehyden, z. B. Benzaldehyd bei vorsichtigem Zusatz von Schwefelsäure; hiebei treten häufig undeutliche Färbungen auf, die einen ephemeren Charakter zeigen; beständiger und charakteristischer werden diese Färbungen, wenn man an Stelle von Benzaldehyd Benzalchlorid verwendet; man suspendiert den Kohlenwasserstoff in Schwefelsäure und fügt unter Kühlung einige Tropfen Benzalchlorid hinzu, dann treten Färbungen auf, die aus beifolgender Tabelle, welche auf Vollständigkeit keinen Anspruch macht, ersichtlich werden. Von den dort angeführten Kohlenwasserstoffen verdanken wir Picen und Pyren der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Bamberger in Zürich, Chrysen und Acenaphten in reichlichen Mengen sandte Herr Prof. Graebe in Genf, welchen beiden ich hiefür bestens danke.

Reagens	Kohlenwasserstoff	Farbe
Benzalchlorid + conc. Schwefelsäure	Anthracen	Malachitgrün
»	Naphtalin	Fuchsinroth
»	* Benzol	Hellgelb

Reagenz	Kohlenwasserstoff	Farbe
Benzalchlorid + conc. Schwefelsäure	* Toluol	Hellgelb
»	Phenanthren	Karminroth
»	* Xylol	Orange
»	Triphenylmethan	Schwache Gelbfärbung
»	Diphenylmethan	Ziegelroth
»	Stilben	Blaugrün
»	* Pseudocumol	Orangeroth
»	* Cymol	Orange
»	Pyren	Smaragdgrün, nach einigem Stehen tiefblau
»	Picen	Nach einigen Secunden olivgrün
»	Dibenzylanthracen	Gelbgrün
»	Acenaphten	Intensiv dunkelblau
»	Chrysen	Hellgelb, nach einigen Secunden hellgrün, nach weiteren paar Secunden dunkelolivgrün

Bei den mit * bezeichneten Kohlenwasserstoffen tritt mit Schwefelsäure allein die oben bezeichnete Färbung ein, die durch das Reagenz nicht weiter verändert wird.

Über Dibenzylanthracen

von

Eduard Lippmann und **Isidor Pollak.**

Aus dem III. chemischen Universitätslaboratorium des Prof. E. Lippmann.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Mai 1902.)

Wenn man Anthrachinon mit Zinkstaub und Lauge behandelt, so erhält man nach Liebermann[1] Oxanthranol; wird dieses mit Alkylbromid und Lauge neuerdings gekocht, so entsteht das entsprechende Alkyloxanthranol, das, mit Alkohol und Salzsäure reduciert, Alkylanthracen liefert. Bach[2] hat auf Veranlassung von Liebermann in dessen Laboratorium nach Liebermann's Methode das ganz analog constituierte Benzyloxanthranol und aus demselben mit Jodwasserstoff und Phosphor Monobenzylanthracen (S. 119) erhalten. In allen diesen Anthracenalkylderivaten ist das Alkyl an einen Kohlenstoff der Mittelstellung gebunden. Unsere Versuche, welche wir hier mittheilen wollen, bezwecken, vom Anthracen ausgehend, die Darstellung eines Dibenzylanthracens und seiner Derivate.

Darstellung. Nach einer Beobachtung, dass Anthracen in Schwefelkohlenstofflösung mit Benzylchlorid und etwas Zinkstaub unter Entwickelung von Chlorwasserstoff reagiert, haben wir 50 *g* Anthracen in der 20fachen Schwefelkohlenstoffverdünnung mit der molecularen Menge Benzylchlorid, 75 *g*, unter Zusatz von circa 1 *g* Zinkstaub bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwickelung erhitzt, was circa 200 Stunden währte.

---

[1] Liebermann, Lieb. Ann., 212.

[2] Berichte, 23, 1567.

Da eine Unterbrechung der Reaction hier nachtheilig wirkt, empfiehlt es sich am besten, am constanten Wasserbade zu erwärmen. Kann man mit Ammoniak keine Salzsäure mehr nachweisen, so wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Hiebei geht eine Schmiere, die allen Bemühungen der weiteren Bearbeitung trotzte, in Lösung, während Krystalle von hellgelber Farbe zurückbleiben. Nachdem dieselben am Filter mit Äther sorgfältig ausgewaschen waren, wurden sie aus Benzol wiederholt umkrystallisiert. Ausbeute 40 bis 50% der Theorie. Man erhält schöne, weißlichgelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 239 bis 240°; ihr specifisches Gewicht ist ein auffallend leichtes und beträgt bei 16° 0·1787. Dieser Kohlenwasserstoff ist in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Äther schwer löslich, hingegen in Alkohol und Ligroin unlöslich.

Analyse. 0·1500 *g* gaben 0·516 *g* Kohlensäure und 0·0840 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8(C_7H_7)_2$
C..........	93·80	94·17
H	6·22	5·82

Da diese Analysenzahlen für das Monobenzylanthracen wie für das Dibenzylanthracen zutreffend sind, wäre es wünschenswert gewesen, das Moleculargewicht durch eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung zu controlieren. Infolge der Schwerlöslichkeit der Substanz in den üblichen Lösungsmitteln, wie Benzol, Eisessig, Äther, musste vorläufig auf diese Methoden verzichtet werden.

Sind die beiden Benzylgruppen, wie anzunehmen war, an die beiden Kohlenstoffe in der Mesostellung gebunden, so mussten bei der Oxydation mit Chromsäure zwei Molecüle Benzoesäure und ein Molecül Anthrachinon (58·1%) entstehen.

Oxydation. 0·9638 *g* Dibenzylanthracen wurden in Eisessig gelöst, mit der entsprechenden Menge Chromsäure in der

Kochhitze oxydiert, und zwar unter Zusatz von wenig Wasser. Die in der Kälte ausgeschiedenen Mengen Anthrachinon und Benzoesäure wurden abfiltriert, um mit jenen aus dem eingeengten Filtrat erhaltenen vereinigt zu werden. Der Filterrückstand wurde zur Entfernung der Benzoesäure mit Soda versetzt, in ein Becherglas gespült, mit Wasser gewaschen und auf ein bei 110° getrocknetes Filter gebracht, nach dem Trocknen bis zur Gewichtsconstanz bei 110° gewogen; die Gesammtmenge des auf diese Weise erhaltenen Anthrachinon betrug 0·5379 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für Dibenzylanthracen	Berechnet für Monobenzylanthracen
Anthrachinon	55·8	58·1	77·61

Da die Umsetzung eine fast quantitative, die Verluste infolge der Schwerlöslichkeit fast minimale sind, so begnügten wir uns mit dem Hinweise auf die Annäherung mit der gefundenen Zahl mit der für Dibenzylanthracen berechneten.

Das erhaltene Anthrachinon zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 273°, war in Eisessig sehr schwer löslich und erwies sich in allen sonstigen Eigenschaften mit dem aus Anthracen erhaltenen identisch; wären nun ein oder beide Benzylreste in den Kern getreten, dann hätte man bei der Oxydation ein Benzyl oder Dibenzylanthrachinon von abweichendem Schmelzpunkte und Eigenschaften erhalten sollen. Also würde dem Dibenzylanthracen nachstehende Structurformel zukommen:

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & C_6H_5 & & \\
 & & | & & \\
 & & CH_2 & & \\
 & & | & & \\
 & & C & & \\
C_6H_4 & \diagup\!\!\diagdown & | & \diagdown\!\!\diagup & C_6H_4 \\
 & & C & & \\
 & & | & & \\
 & & CH_2 & & \\
 & & | & & \\
 & & C_6H_5 & &
\end{array}
$$

und die Oxydation würde nach folgender Gleichung erfolgen:

$$C_{14}H_8(CH_2C_6H_5)_2 + 7O = H_2O +$$

$$+ 2C_6H_5-COOH + C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4.$$

Bromierung. Bei besetzter Mesostellung war es naheliegend, dass das Bromatom in der Wärme einen Wasserstoff des CH_2-Restes substituieren könnte, was durch nachstehende Versuche bestätigt wird. Moleculare Mengen Brom werden in Schwefelkohlenstofflösung, in moleculare Mengen Kohlenwasserstoff in demselben Mittel gelöst, in der Kochhitze mittels Tropftrichter portionenweise eingetragen, bis die Entwickelung von Bromwasserstoff aufgehört und die braune Farbe der Flüssigkeit verschwunden ist. Nach Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffes wurde der Rückstand behufs Entfernung des anhaftenden Bromwasserstoffes circa eine Stunde am Wasserbade in einer Schale erwärmt; man erhält so ein gelbes krystallinisches Product, das, wie aus nachfolgenden Analysen hervorgeht, mit irgendeinem bromreicheren verunreinigt erscheint; zur weiteren Reinigung wurde es dreimal aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Man erhält dann schöne, glänzende, gelbe Blättchen, welche unter Zersetzung bei 187° schmelzen. Nach einmaligem Umkrystallisieren erhielten wir 21·72% Brom, nach zweimaligem sank der Bromgehalt auf 19·23%.

Die Analyse der reinen, richtig schmelzenden Substanz ergab Folgendes:

0·2330 *g* Substanz gaben 0·1015 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{21}Br$
Br	18·53	18·30

Sämmtliche Brombestimmungen wurden infolge der schweren Zersetzlichkeit mittels der Kalkmethode ausgeführt; dem Bromderivat käme dann folgende Structurformel zu:

$$\begin{array}{ccccc} & & C_6H_5 & & \\ & & | & & \\ & & C.H.Br & & \\ & & | & & \\ & \diagup & C & \diagdown & \\ C_6H_4 & & | & & C_6H_4 \\ & \diagdown & C & \diagup & \\ & & | & & \\ & & CH_2 & & \\ & & | & & \\ & & C_6H_5 & & \end{array}$$

Dasselbe ist in Benzol, Schwefelkohlenstoff leicht löslich, wird dagegen von Äther in Alkohol schwer aufgenommen. Gegen chemische Agentien erweist es sich äußerst unbeständig, indem das Bromatom leicht durch andere Reste substituiert wird; selbst beim Erhitzen auf 160° beginnt bereits die Abspaltung von Bromwasserstoff; das hiebei entstehende Product soll später untersucht werden.

Monooxydibenzylanthracen. Kocht man das Bromproduct circa zehn Stunden mit sehr viel Wasser bei Gegenwart von Pottasche, so spaltet sich das Brom als Bromwasserstoff ab und man erhält das Monobenzylphenylanthracarbinol:

$$\begin{array}{ccccc} & & C_6H_5 & & \\ & & | & & \\ & & CH.Br & & \\ & & | & & \\ & \diagup & C & \diagdown & \\ C_6H_4 & & | & & C_6H_4 \\ & \diagdown & C & \diagup & \\ & & | & & \\ & & CH_2 & & \\ & & | & & \\ & & C_6H_5 & & \end{array} + H_2O = Br.H + \begin{array}{ccccc} & & C_6H_5 & & \\ & & | & & \\ & & {}^{*}CH(HO)^{1} & & \\ & & | & & \\ & \diagup & C & \diagdown & \\ C_6H_4 & & | & & C_6H_4 \\ & \diagdown & C & \diagup & \\ & & | & & \\ & & CH_2—C_6H_5 & & \end{array}$$

Das Auftreten von Bromwasserstoffsäure konnte mit voller Sicherheit nachgewiesen werden, das so erhaltene Product wurde abfiltriert und gewaschen, erwies sich mittels der Beilstein-Probe vollständig bromfrei. Es wurde in Äther gelöst, letzterer größtentheils abdestilliert und die concentrierte Lösung

[1] Da das mit * bezeichnete Kohlenwasserstoffatom als asymmetrisch bezeichnet werden muss, so soll das opt. Drehungsvermögen dieser Verbindung näher untersucht werden.

einige Zeit stehen gelassen; es scheiden sich hiebei gelbliche Krystalle aus, welche bei 225 bis 226° schmelzen; dieselben waren in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff leicht, dagegen in Alkohol schwer löslich. Aus letzterem Mittel krystallisieren sie in hellgelben Kryställchen, die aber viel niedriger schmelzen, weil sie durch kleinere Mengen einer in Alkohol unlöslichen Schmiere verunreinigt sind.

I. 0·134 *g* Substanz 0·4390 *g* CO_2, 0·0690 *g* H_2O.
II. 0·137 *g* Substanz 0·4490 *g* CO_2, 0·0730 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{28}H_{21}OH$
	I	II	
C....	89·37	89·54	89·83
H....	5·72	5·91	5·88

Interessant ist das Verhalten des Bromids gegen Eisessig: hier bildet sich beim Kochen nicht, wie zu erwarten wäre, ein Acetat, sondern, wie nachstehende Eigenschaften und Analyse zeigen, der oben beschriebene Alkohol. Das Bromid wurde mit überschüssigem Eisessig einige Zeit am Rückflusskühler bis zur klaren Lösung gekocht, dann beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Product aus, welches abfiltriert, getrocknet und aus Äther umkrystallisiert, den Schmelzpunkt von 225 bis 226° zeigte und der Analyse nach identisch mit dem oben erwähnten Alkohol gefunden wurde.

0·163 *g* Substanz gaben 0·5360 *g* CO_2 und 0·0820 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{21}OH$
C........	89·68	89·83
H........	5·58	5·88

Diesem Thatbestand entsprechend scheint die Einwirkung des Eisessigs auf das Bromproduct merkwürdigerweise nach folgender Gleichung vor sich zu gehen:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}C_6H_5\\|\\CHBr\\|\\C\\|\\C\\|\\CH_2\\|\\C_6H_5\end{array}\right\rangle C_6H_4 + CH_3\text{—}COOH = C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}C_6H_5\\|\\CH\text{—}HO\\|\\C\\|\\C\\|\\CH_2\\|\\C_6H_5\end{array}\right\rangle C_6H_4 + CH_3\text{—}CO\text{—}Br$$

Nach Versuchen von Menschutkin sind bekanntlich die secundären Alkohole mit Eisessig erst bei 150° im Druckrohr, also viel schwerer esterificierbar als die primären. Da in unserem Falle ein secundärer Alkohol vorliegt, indem die HO-Gruppe an den CH-Rest gebunden erscheint, so wäre vielleicht die Inactivität des Carbinols gegenüber dem Säurebromid durch seine Structur erklärt.

Äthylester. Trägt man in das in Benzol gelöste Bromproduct etwas Alkohol ein und erwärmt ein wenig, so beginnen sich sofort weiße Blättchen auszuscheiden, deren Benzollösung stark fluoresciert. Dieselben wurden aus Benzol und Alkohol umkrystallisiert und schmelzen dann bei 218° und müssen als Äthylester des vorherbeschriebenen Alkohols betrachtet werden.

I. 0·145 *g* Substanz gaben 0·4735 *g* CO_2, 0·086 *g* H_2O.
II. 0·156 *g* Substanz gaben 0·5130 *g* CO_2, 0·0950 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{30}H_{26}O$
	I	II	
C....	89·06	89·67	89·55
H....	6·59	6·70	6·46

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}C_6H_5\\|\\CHBr\\|\\C\\|\\C\\|\\CH_2\\|\\C_6H_5\end{array}\right\rangle C_6H_4 + C_2H_5OH = C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}C_6H_5\\|\\CH(OC_2H_5)\\|\\C\\|\\C\\|\\CH_2\\|\\C_6H_5\end{array}\right\rangle C_6H_4 + BrH$$

Die Fortsetzung dieser Arbeit wird hiemit vorbehalten, ebenso die Einwirkung von Benzalchlorid wie Benzotrichlorid auf Anthracen, deren Studium bereits vor einiger Zeit begonnen hat. Das in dieser Arbeit benützte blau fluorescierende Anthracen verdanken wir in ausgezeichneter Reinheit den Farbwerken vormals Meister Lucius & Comp. in Höchst am Main, welchen wir hiefür bestens danken.

Ein vereinfachtes Verfahren zur quantitativen Eiweißbestimmung

von

Adolf Jolles.

Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. M. und Dr. Ad. Jolles in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. April 1902.)

Von den exacten Methoden der quantitativen Eiweißbestimmung gelangen im wesentlichen die Abscheidung und Wägung des Eiweißes oder die Bestimmung desselben aus der Stickstoffmenge nach der Kjeldahl'schen Methode zur Anwendung. Obzwar beiden dieser Methoden gewisse geringe Mängel anhaften, so sind ihre Resultate ziemlich verlässlich, und für die nachstehend beschriebene Methode der Eiweißbestimmung war nicht der Gedanke maßgebend, die Genauigkeit zu erhöhen, sondern vielmehr das Bestreben nach leichterer Ausführbarkeit der Methoden, sowohl in Bezug auf die Zeitdauer, als auch auf die nothwendigen Hilfsmittel. Die vorgeschlagene Methode beruht im Principe darauf, dass die vorschriftsmäßig abgeschiedenen Eiweißkörper mit Permanganat in schwach saurer Lösung oxydiert werden und hierauf nach vorangegangener Neutralisation der Stickstoff in einem Azotometer durch unterbromigsaures Natron frei gemacht und gemessen wird. Hiebei liefert jeder Eiweißkörper einen bestimmten Procentsatz an Stickstoff, und umgekehrt kann man aus der gemessenen Stickstoffmenge den Eiweißgehalt berechnen. Nachdem durch viele Versuche für jeden Eiweißkörper die Constanz dieses Factors festgestellt wurde,[1] so ist

---

[1] Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, Bd. CX, Abth. II b, Mai 1901.

diese Methode principiell der Kjeldahl'schen Bestimmung gleich-zusetzen, hat aber den Vortheil der schnelleren und leichteren Ausführung. Diese Bestimmung dürfte sich namentlich für physiologisch-chemische Zwecke eignen, und es sei im folgenden beispielsweise ihre praktische Anwendung auf Harne beschrieben.

Es ist anzunehmen, dass sie mit den gebotenen Abänderungen auch zu analogen Zwecken verwendet werden kann.

A. Quantitative Eiweißbestimmung im Harne.

Die gewichtsanalytische Bestimmung liefert in der Regel exacte Resultate. Sie erfordert jedoch mehrere Wägungen und eine peinliche Sorgfalt bei der Trocknung des Eiweißniederschlages, da sonst leicht Zersetzungen und Umwandlungen eintreten können. Dazu kommt, dass es in schleimigen und zähflüssigen Harnen außerordentlich schwierig ist, die abgeschiedenen Eiweißkörper von den schleimigen Substanzen und dem Fällungsmittel völlig zu trennen, so dass in solchen Fällen das Wägen geringe Fehler nach sich ziehen würde. Um das zeitraubende Trocknen und wiederholte Wägen zu ersparen, wird vielfach in dem ausgewaschenen Coagulum der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt und aus demselben die Eiweißmenge berechnet. Nachdem im Harne neben Serumalbumin auch Serumglobulin vorkommt, so hängt die Genauigkeit der Bestimmung von dem Factor ab, mit dem das Gewicht des gefundenen Stickstoffes multipliciert wird. Thatsache ist, dass durch Multiplication mit 6·3 in der Regel eine exacte Eiweißbestimmung resultiert. Nichtsdestoweniger kommen nach meinen vergleichenden Untersuchungen auch Harne vor, bei welchen durch Multiplication des Stickstoffes mit 6·25, respective 6·35 die richtigen Werte resultieren.

Die praktische Ausführung nach diesen zwei Methoden ist ziemlich zeitraubend, und es hat sich daher naturgemäß ein Bedürfnis nach solchen Methoden ergeben, welche mit geringeren Ansprüchen an die technische Fertigkeit des Analytikers, mit einfacheren Hilfsmitteln und mit geringerer Zeitdauer das Eiweiß im Harne zu bestimmen gestatten. Hieher

gehört die polarimetrische Bestimmung, die aber zu ungenauen Resultaten führt, da im Harne bei Albuminurie gewöhnlich zwei verschiedene Eiweißkörper von verschiedener specifischer Drehung enthalten sind. Auch die densimetrische Methode, welche darauf beruht, dass das specifische Gewicht des Harnes vor und nach der Abscheidung des Eiweißes mittels des Pyknometers bestimmt und die Differenz in dem specifischen Gewichte mit der Zahor'schen Zahl (400) multipliciert wird, liefert ungenaue Resultate. Das Verfahren von Roberts und Stolnikoff in der Modification von Brandberg, welches auf der Erfahrung beruht, dass bei der Eiweißprobe nach Heller die Ringbildung umso früher eintritt, je eiweißreicher die Flüssigkeit ist, hat nur den Charakter einer Schätzungsmethode und liefert noch ungenauere Resultate als die vorhergenannten Methoden.

Die vielfach in Verwendung stehende Esbach'sche Methode, welche im Principe auf der Bestimmung der Eiweißmenge aus der Höhe des Niederschlages beruht, der sich bei Anwendung des Esbach'schen Reagens in 24 Stunden bildet, liefert ungenaue Resultate, die zuweilen, namentlich in zähflüssigen und eiterigen Harnen absolut unbrauchbar sind.

Auch die in Vorschlag gebrachten maßanalytischen Bestimmungsmethoden geben wenig befriedigende Resultate.

Wir sehen somit, dass eine vereinfachte verlässliche Methode zur quantitativen Bestimmung des Albumins im Harne einem thatsächlich vorhandenen Bedürfnisse entspricht. Ich habe vor etwa zwei Jahren zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harne statt der gewichtsanalytischen, respective titrimetrischen Methode die Messung des aus diesen Körpern nach vorangegangener Oxydation durch unterbromigsaures Natron entwickelten Stickstoffes vorgeschlagen.[1] Diese Methode ist in der »Chemiker-Zeitung«[2] von O. Makowka einer eingehenden Nachprüfung unterzogen worden, und Verfasser gelangt auf Grund seiner Resultate zu dem Ergebnisse, dass meine Methode »als eine vollkommen zuverlässige und exacte

[1] Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. XXX, S. 222.

[2] Chemiker-Zeitung, 1901, 25, Nr. 103.

bezeichnet werden kann, die wegen der relativen Einfachheit in der Ausführung vollste Beachtung in der Praxis verdient«.

Im nachstehenden beschreibe ich ein analoges Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Eiweißes im Harne. Die hier in Betracht kommenden Eiweißkörper spalten bei entsprechend geleiteter Oxydation — wie ich bereits früher gezeigt habe[1] — die Hauptmenge des Stickstoffes in Form von Harnstoff ab. Allerdings wird der Harnstoff, falls die Temperatur- und Concentrationsverhältnisse, sowie der Verlauf der Reaction nicht peinlich genau eingehalten werden, weiter in Ammoniak und Kohlensäure zerlegt, was jedoch für analytische Zwecke vollkommen gleichgiltig ist, nachdem bekanntlich Ammoniaksalze durch unterbromigsaures Natron ihren Stickstoff quantitativ in Gasform abgeben.

Um diejenige Stickstoffmenge festzustellen, welche die im Harne vorhandenen coagulierbaren Eiweißkörper nach der Oxydation durch unterbromigsaures Natron entwickeln lassen, habe ich den empirischen Weg eingeschlagen, indem ich aus einer großen Zahl eiweißhältiger Harne den Stickstoff der abgeschiedenen Eiweißkörper sowohl volumetrisch, als auch nach Kjeldahl und zum Vergleiche die Eiweißkörper auch gewichtsanalytisch bestimmt habe. Wie aus den nachfolgenden Beleganalysen hervorgeht, ist das Verhältnis zwischen Eiweiß und entwickeltem Stickstoff für die praktisch in Betracht kommenden Fälle genügend constant und beträgt im Mittel 7·68, d. h. man muss das Gewicht des volumetrisch gemessenen Stickstoffes mit 7·68 multiplicieren, um die Eiweißmenge zu erhalten. Wenngleich zugegeben werden muss, dass die Methode insofern mit einem kleinen Fehler behaftet ist, als der Factor 7·68 nicht in allen Fällen genau ist, so muss doch anderseits berücksichtigt werden, dass derselbe Einwand bezüglich der Ermittelung der Eiweißmenge aus dem Stickstoffgehalte nach Kjeldahl durch Multiplication mit 6·25 geltend gemacht werden kann.

Ich habe in meiner erwähnten Arbeit über die Eiweißkörper reines Serumalbumin, welches im wesentlichen den

---

[1] Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, Bd. CX, Abth. IIb, Mai 1901.

coagulierbaren Eiweißkörper des Harnes darstellt, nach derselben Methode behandelt und ein nahezu übereinstimmendes Verhältnis gefunden.

Die Ausführung der Methode ist folgende: Man bringt ein bestimmtes Volumen möglichst frischen Harnes — bei eiweißreichem 25 oder 50 cm^3, sonst 100 cm^3 — in ein Becherglas und macht denselben durch vorsichtigen Zusatz einiger Tropfen verdünnter Essigsäure ganz schwach sauer, versetzt mit etwas Kochsalzlösung und erhitzt unter beständigem Umrühren bis zum Sieden. Der Niederschlag wird rasch auf einem Filter gesammelt und mit heißem Wasser chlorfrei gewaschen. Hierauf wird Filter sammt Niederschlag auf ein passendes Uhrglas ausgebreitet und mit warmem destillierten Wasser in ein Becherglas von circa 500 cm^3 Inhalt quantitativ abgespritzt. Hierauf wird der Inhalt des Becherglases durch Abspritzen des Glasrandes mit destilliertem Wasser auf circa 300 bis 400 cm^3 gebracht, 5 cm^3 einer Schwefelsäurelösung vom specifischen Gewichte 1·4 hinzugesetzt und zunächst auf dem Drahtnetze erwärmt. Nun wird der Inhalt des Becherglases bei ruhigem Kochen so lange mit einer Kaliumpermanganatlösung von 8 *g* im Liter, und zwar zunächst je 1 cm^3 auf einmal versetzt, bis der letzte Permanganatzusatz beim Kochen der Flüssigkeit nicht mehr vollständig verschwindet, sondern sich unter Abscheidung von Braunstein zersetzt. In diesem Falle wird die Flüssigkeit weiter eingedampft, bis die Braunsteinabscheidung vollständig verschwindet und die Lösung klar erscheint. Hierauf setzt man von der Permanganatlösung je $^1/_2$ cm^3 so lange auf einmal zu, bis die durch den letzten Permanganatzusatz bedingte Braunsteinabscheidung nach circa viertelstündigem Kochen nicht mehr verschwindet. Alsdann ist der Oxydationsprocess beendet. Sollte während des Kochens der Inhalt des Becherglases circa 100 cm^3 betragen und der Oxydationsprocess noch nicht beendet sein — was bei eiweißreichen Harnen zuweilen vorkommt —, dann füllt man das Becherglas neuerdings mit destilliertem Wasser auf circa 400 cm^3 auf und setzt bei schwachem Kochen den Permanganatzusatz in der beschriebenen Weise bis zum Endpunkte der Reaction fort. Nunmehr entfernt man die am Boden des Gefäßes

sich absetzende geringe Braunsteinabscheidung mit einigen Körnchen reiner Oxalsäure und engt die Lösung durch Kochen auf circa 50 cm^3 ein. Alsdann lässt man die Flüssigkeit in einem Kühlgefäße erkalten und setzt vorsichtig circa 33procentige Natronlauge (335 *g* Ätznatron pro 1 *l* Wasser) cubikcentimeterweise bei beständigem Kühlen zu, bis sich ein flockiger Niederschlag abzuscheiden beginnt und Lackmuspapier gebläut wird; hiebei muss jedoch die Lösung auf circa 15 bis 20° erkaltet sein, damit nicht etwa gebildetes Ammoniak entweichen kann.

Die Bestimmung des Stickstoffes in dieser Lösung wird nun so durchgeführt, dass die Flüssigkeit im Schüttelgefäße eines Azotometers mit unterbromigsaurem Natron versetzt wird und das Volumen des entwickelten Stickstoffes gemessen wird. Es ist selbstverständlich, dass hiebei die Cautelen, welche bei der Gasanalyse erforderlich sind, eingehalten werden müssen. (Gleiche Temperaturen während des Versuches etc.) Bezüglich der Details der Ausführung verweise ich auf meine in den Sitzungsberichten publicierte volumetrische Methode zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harne.

Aus dem gemessenen Volum wird mit Hilfe der bekannten Formel, respective der Tabelle das Gewicht des Stickstoffes gerechnet und durch Multiplication mit 7·68 das Gewicht des Eiweißes in der angewendeten Menge gefunden. Die Methode beansprucht bei einiger Übung circa 3 bis $3^1/_2$ Stunden.

Beleganalysen.

I. In 200 cm^3 Harn wurde der Albumingehalt gewichtsanalytisch bestimmt.

Gefunden ....0·3462 *g* Eiweiß,
pro Liter Harn ......1·7310 *g* Eiweiß.

II. Stickstoff nach Kjeldahl im getrockneten Eiweißniederschlage:

Vorgeschlagene Säure .....20·00 cm^3.
Zurücktitrierte Lauge .....12·08 cm^3.
Verbraucht... 7·92 cm^3 Lauge.

1 cm^3 Lauge = 7·00505 *mg* N.

Gefunden .... 55·47999 *mg* Stickstoff,
pro Liter Harn .....277·39995 *mg* Stickstoff.

$$\frac{\text{Eiweiß}}{\text{Stickstoff}} = \frac{346 \cdot 2}{55 \cdot 47999} = 6 \cdot 240 \text{ (theoretisch } 6 \cdot 25).$$

III. Volumetrische Bestimmung. Der aus 200 cm^3 Harn abgeschiedene Niederschlag wurde oxydiert und das Oxydationsproduct auf 250 cm^3 aufgefüllt.

a) 100 cm^3 lieferten 15·68 cm^3 N bei 14° C. und 745 *mm* Barometerstand.
b) 100 cm^3 lieferten 15·68 cm^3 N bei 14° C. und 745 *mm* Barometerstand.

$$1\ cm^3\ \text{N} = 1 \cdot 151\ mg\ \text{N}.$$

$$1 \cdot 151 \times 15 \cdot 68 \times 2 \cdot 5 = 45 \cdot 1192\ mg\ \text{N},$$

$$\text{pro Liter Harn} = 225 \cdot 6\ mg\ \text{N}.$$

Verhältnis von Kjeldahl-N zum volumetrischen N:

$$= \frac{45 \cdot 1192 \times 100}{55 \cdot 480} = 81 \cdot 31.$$

Der Factor *F*, mit dem der volumetrisch gefundene Stickstoff multipliciert werden muss, um die Eiweißmenge zu erhalten, ist $= \frac{1731}{225 \cdot 6} = 7 \cdot 67$.

Aus der großen Zahl von durchgeführten Versuchen lasse ich nachstehend einige Ergebnisse tabellarisch folgen. Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf den Eiweißgehalt von 100 cm^3 verschiedener Harne.

Laufende Nummer	Gramm Eiweiß	Stickstoff nach Kjeldahl		Stickstoff volumetrisch		Factor, mit dem der volumetrische N multipliciert werden muss, um das Eiweiß zu erhalten	Verhältnis von Kjeldahl zum volumetrisch gefundenen N
		Gramm	Procent	Gramm	Procent		
1	0·1823	0·02905	15·93	0·02388	13·10	7·63	82·22
2	0·11425	0·01821	15·94	0·01476	13·92	7·74	81·06
3	0·2964	0·047275	15·95	0·03872	13·07	7·66	81·90
4	0·03025	0·004824	15·93	0·003951	13·06	7·66	81·94
5	0·3306	0·052645	15·93	0·04279	12·94	7·72	81·23
6	0·08828	0·014079	15·94	0·01139	12·90	7·75	80·93
7	0·07744	0·012398	16·01	0·01007	13·00	7·69	81·22
8	0·08052	0·012867	15·98	0·01059	13·15	7·60	82·30
9	0·4063	0·065089	16·02	0·05268	12·96	7·71	80·93
10	0·2518	0·040262	15·99	0·03287	13·05	7·66	81·14
					Im Mittel...	7·68	81·48

Wir sehen aus den Zahlen, dass der Factor, mit dem man den volumetrisch entwickelten Stickstoff multiplicieren muss, um das Gewicht des Eiweißes zu erhalten, in allen betrachteten Fällen zwischen 7·60 bis 7·75 beträgt. Diese Differenzen sind so unbedeutend, dass man unbedenklich die Eiweißmenge durch Multiplication des gefundenen Stickstoffes mit der im Mittel resultierenden Zahl von 7·68 berechnen kann.

Das Verhältnis von Kjeldahl-Stickstoff zum volumetrisch gefundenen Stickstoffe beträgt im Mittel 81·48. Meine schon früher publicierten Versuche mit krystallisiertem Serumalbumin, dargestellt aus Pferdeblutserum nach Gürber, ergaben 81·10% volumetrisch entwickelbaren Stickstoff. Bei Vergleichung dieser Zahlen ist außerdem zu bedenken, dass im Harne neben Serumalbumin geringe Mengen von Serumglobulin zur Abscheidung gelangen. Jedenfalls beweisen die gefundenen Zahlen die Constanz der aus Harnalbumin nach erfolgter Oxydation entwickelbaren Stickstoffmenge.

Ich habe in einer Reihe von Harnproben den Albumingehalt einerseits gewichtsanalytisch, anderseits volumetrisch unter Berücksichtigung des Factors 7·68 bestimmt und lasse nachstehend einige Beleganalysen folgen:

Laufende Nummer	I. Gramm Eiweiß pro 100 *cm³* Harn, gewichtsanalytisch	II. Gramm Eiweiß pro 100 *cm³* Harn, volumetrisch	Differenz zwischen II und I in Procenten
1	0·1753	0·1762	+0·5
2	0·1480	0·1469	—0·8
3	0·0662	0·0665	+0·5
4	0·0209	0·0210	+0·3
5	0·5116	0·5106	—0·2
6	0·2432	0·2454	+0·9
7	0·0978	0·0973	—0·5
8	0·3041	0·3020	—0·7

Aus den obigen Daten ergibt sich, dass die nach der volumetrischen Methode erhaltenen Resultate nur minimale Differenzen gegenüber den gewichtsanalytisch gefundenen Zahlen aufweisen und in keinem Falle 1% übersteigen. Erwägt man, dass die volumetrische Methode weder eine Wage, noch eingestellte Lösungen beansprucht, eine geringere Zeitdauer als die gewichtsanalytische oder Kjeldahl'sche Methode erfordert und bei einiger Übung leicht durchführbar ist, so dürfte diese Methode in medicinisch-chemischen Laboratorien, an Kliniken und Krankenanstalten etc., wo fortlaufende Harnuntersuchungen zur Durchführung gelangen, einige Beachtung verdienen.

Vorstehende Untersuchungen lassen sich in Kürze, wie folgt, zusammenfassen:

Nachdem Verfasser bereits früher experimentell festgestellt hat, dass bei den Eiweißkörpern nach der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung ein bestimmter Antheil des Stickstoffes in solche Form übergeht, dass er bei der Behandlung mit unterbromigsaurem Natron als Gas entwickelt wird,

lässt sich zur Vereinfachung der quantitativen Eiweißbestimmung im Harne folgendes Verfahren vorschlagen:

Das Eiweiß wird in schwach essigsaurer Lösung durch Coagulation chlorfrei gewaschen, mit Permanganat in schwach saurer Lösung oxydiert und in einem Azotometer der entwickelte Stickstoff gemessen. Wie aus den Beleganalysen hervorgeht, erhält man durch Multiplication des Gewichtes des gemessenen Stickstoffes mit 7·68 die Eiweißmenge, welche in dem verwendeten Harnquantum vorhanden ist.

Über *o-p*-Dinitrobenzaldehyd

von

P. Friedländer und **P. Cohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. Technologischen Gewerbemuseums zu Wien.

(Mit 1 Tafel und 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1902.)

Seit der Darstellung des *o*-Nitrobenzaldehyds durch S. Gabriel[1] und P. Friedländer[2] und der bald darauf folgenden Indigosynthese von A. Baeyer und V. Drewsen[3] hat diese Verbindung unausgesetzt das Interesse der Chemiker auf sich gezogen, und namentlich auf das Problem einer bequemen und billigen technischen Darstellung ist ein überaus großes Maß von Arbeit und Scharfsinn verwendet worden. Neben dem *o*-Nitrobenzaldehyd selbst wurden naturgemäß aber auch verschiedene Substitutionsproducte desselben in den Kreis der Untersuchungen gezogen; die nachstehenden konnten durch Nitrieren der entsprechend substituierten Benzaldehyde gewonnen werden:

NO_2 4 Cl COH — Cl NO_2 5 COH Cl — NO_2 6 Br COH

[1] Ber., XIV, 829.
[2] Ber., XIV, 2803.
[3] Ber., XV, 2105.
[4] A. Eichengrün und E. Einhorn, Ann., *262*, 137.
[5] R. Gnehm, Ber., XVII, 753; XXIX, 875.
[6] Einhorn und Gernsheim, Ann., *284*, 144.

CH_3 NO_2 1 COH

NO_2 1 CH_3 COH

NO_2 2 HO COH

NO_2 3 CH_3O COH

O NO_2 CH_2 4 O COH

COOH NO_2 5 COH

Ein Blick auf die Ausgangsverbindungen der hier zusammengestellten bis jetzt bekannten *o*-Nitrobenzaldehyde zeigt, dass die Stellung der eintretenden Nitrogruppe nicht durch den Aldehydrest, sondern durch die zweite substituierende Gruppe bestimmt wird. Benzaldehyd allein liefert beim Nitrieren bekanntlich vorwiegend *m*-Nitrobenzaldehyd[6] (circa fünf Sechstel) neben wenig *o*-Nitrobenzaldehyd (ein Sechstel). Sind aber substituierende Gruppen mit einfacher Bindung vorhanden, so findet die weitere (NO_2)-Substitution zu ihnen in der *o*- oder *p*-Stellung statt, in der *m*-Stellung dagegen, wenn sie eine doppelte oder dreifache Bindung am substituierenden Atom enthalten.[7]

[1] Société chimique des usines du Rhône, D. R. P. 113.604.

[2] F. Tiemann und Ludwig, Ber., XV, 2052, 3052.

[3] P. Friedländer und S. Schreiber, Ber., XXVIII, 1385.

[4] R. Fittig und J. Remsen, Ann., *159*, 134; F. Haber, Ber., XXIV, 624.

[5] W. Loew, Ann., *231*, 361.

[6] P. Friedländer und R. Henriques, Ber., XIV, 2802.

[7] Diese Gesetzmäßigkeit lässt sich, soweit ich sehe, bei allen einfacheren Substitutionen in der Benzolreihe verfolgen. Der orientierende Einfluss hängt nicht so sehr von der Natur der substituierenden Gruppe ab, als von dem ungesättigten Charakter, so dass gleich orientierend beispielsweise wirken Cl, Br, CH_3, —CH_2OH, —OH (nach *o*- und *p*-) einerseits und —C≡N, —COH, COOH, —SO_3H, NO_2 etc. anderseits (nach *m*-). Zimmtsäure

$$\left(\text{—CH=CH—C}\begin{matrix}=\text{O}\\ \text{—OH}\end{matrix}\right)$$

macht anscheinend eine Ausnahme, da sie beim Nitrieren *o*- und *p*-Nitrozimmtsäure gibt; sie enthält jedoch zwei conjugierte doppelte Bindungen und, wenn die zweite mit der Carboxylgruppe fortfällt, erhält man wieder *m*-Substitutionsproducte (z. B. *m*-Nitrostyrol). Ich glaube, dass bei Annahme der Thiele'schen Anschauungen diese Substitutionsregelmäßigkeiten dem Verständnisse wesentlich näher gebracht werden könnten. P. Friedländer.

Unter den vorstehend zusammengestellten *o*-Nitrobenzaldehyden fehlen namentlich Dinitro- und Amidonitrobenzaldehyde. Man hätte erwarten dürfen, einen *o-p*-Dinitrobenzaldehyd durch weiteres Nitrieren von *o*- oder *p*-Nitrobenzaldehyd zu erhalten. Beide werden aber bei gewöhnlicher Temperatur von Salpeterschwefelsäure kaum angegriffen, bei höherer langsam in anderer Richtung verändert. Da die Darstellung eines *o-p*-Dinitrobenzaldehyds wegen der voraussichtlich sehr großen Reactionsfähigkeit seiner Aldehydgruppe in verschiedener Hinsicht für uns von Interesse war, haben wir versucht, zu der Verbindung auf einem Umwege zu gelangen, und sind dabei von dem schon vor längerer Zeit dargestellten Dinitrobenzylchlorid ausgegangen. Dasselbe lässt sich, wie zu erwarten, nach verschiedenen Methoden in Dinitrobenzaldehyd überführen. Die nebenstehende Tabelle, die ohneweiters verständlich sein dürfte, zeigt die einzelnen Phasen der Darstellung des Dinitrobenzaldehyds und die Verbindungen, die wir zur näheren Charakterisierung neu dargestellt und beschrieben haben. Auf die mannigfachen Synthesen, die sich mit Dinitrobenzaldehyd ausführen lassen, beabsichtigen wir, in einer späteren Mittheilung einzugehen.

o-p-Dinitrobenzylchlorid.

Über die Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung liegen bereits Angaben von Krasuski[1] vor, welche aber gerade nicht geeignet sind, zu einem weiteren Studium der Verbindung zu verlocken. Krasuski erhielt dieselbe durch Eintragen von *p*-Nitrobenzylchlorid in ein Gemisch der zehnfachen Menge rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1·5) und der 30fachen Menge rauchender Schwefelsäure. Das Reactionsproduct erstarrt beim Eingießen in kaltes Wasser gewöhnlich erst nach mehreren Tagen und konnte dann, aus Äther umkrystallisiert, in farnförmigen gelben Krystallen vom Schmelzpunkte 32° erhalten werden. Die Constitution der Verbindung als *o-p*-Dinitrobenzylchlorid ergab sich aus der Überführbarkeit in *m*-Toluylendiamin mit Zinn und Salzsäure. Durch Einwirkung

[1] Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1895, S. 335.



von alkoholischer Kalilauge konnte Tetranitrostilben erhalten werden. Weitere Angaben über die Substanz liegen nicht vor.

Wir fanden zunächst, dass die Nitrierung von *p*-Nitrobenzylchlorid in sehr viel einfacherer und glatterer Weise vorgenommen werden kann. Die von Krasuski angegebene Menge Salpetersäure beträgt circa das 27fache der theoretisch nothwendigen, und dieser Überschuss vermindert durch Eintreten von Nebenreactionen (Oxydationen) die Ausbeute und beeinträchtigt die Reinheit des Endproductes. In der That genügt zur Nitrierung des *p*-Nitrobenzylchlorids eine die theoretische nur wenig überschreitende Menge Salpetersäure, die überdies nicht in der angegebenen höchst concentrierten Form verwendet zu werden braucht, und auch die Menge der Schwefelsäure wird zweckmäßig vermindert und an Stelle der rauchenden gewöhnliche concentrierte angewendet. Für das Arbeiten im Laboratorium empfiehlt sich folgende Vorschrift:

100 *g* feinkrystallisiertes *p*-Nitrobenzylchlorid werden in 800 *g* concentrierter Schwefelsäure durch Umrühren vertheilt. Man lässt hiezu eine Mischung von 85 *g* Salpetersäure (1, 45) und 200 *g* Schwefelsäure unter Umrühren zufließen, wobei die Temperatur durch äußere Kühlung auf 10 bis 15° gehalten wurde. Nach vollendetem Eintragen lässt man sie zweckmäßig auf 20 bis 25° steigen. Das *p*-Nitrobenzylchlorid geht allmählich in Lösung, und die Nitrierung ist beendet, wenn eine Probe, auf Eis gegossen, sofort krystallinisch erstarrt. Man gießt hierauf auf Eis, filtriert das Dinitrobenzylchlorid ab und löst zur völligen Reinigung (die indessen für die weitere Verarbeitung meist überflüssig ist) in Äther. Aus demselben scheidet sich bei langsamem Verdunsten die Verbindung in centimeterlangen, dicken, honiggelben Tafeln ab, die bei 34° schmelzen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, während Krasuski im günstigsten Falle circa 84% erhalten hat.

Herr Hofrath Prof. Dr. v. Lang hatte die Güte, die Verbindung krystallographisch zu bestimmen und theilt uns darüber Folgendes mit:

»Dinitrobenzylchlorid. Der Messung stand ein einziger Krystall zur Verfügung, welcher ziemlich gut ausgebildet einen monoklinischen Habitus hatte. Es zeigte sich jedoch,

dass der Krystall ins rhombische System gehört mit den Formen (111) und (010) und dass nur die Flächen der Pyramide ungleich entwickelt waren.

Elemente:

$a:b:c = 0\cdot6577:1:0\cdot6212.$

Normalenwinkel:

	Berechnet	Beobachtet
111.010 =	64° 27′	—
111.1$\bar{1}$1 =	—	51° 6′
111.$\bar{1}$11 =	81 58	81 52
111.11$\bar{1}$ =	—	76 34 .«

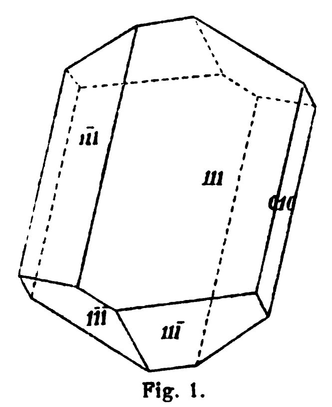


Fig. 1.

Eine Cl-Bestimmung der im Vacuum getrockneten Substanz ergab:

0·2013 *g* Substanz gaben nach Carius 0·1332 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2CH_2Cl$	Gefunden
Cl........	16·39	16·36

Die Verbindung ist in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln leicht löslich, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Aus einer Mischung von Äther und Ligroin werden fast farblose, dünne Blättchen erhalten. Die Verbindung ist fast geruchlos und mit Wasserdampf kaum flüchtig, greift aber in Substanz die Schleimhäute und in geringerem Maße auch die Haut energisch an unter Blasenbildung, so dass das Arbeiten mit derselben nawentlich im Sommer eine große Vorsicht erfordert.

Die von Krasuski beschriebene Bildung von Tetranitrostilben bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf eine alkoholische Lösung Dinitrobenzylchlorid können wir bestätigen.

Die Substanz krystallisierte aus Nitrobenzol in feinen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 265° (Krasuski 264 bis 266°) und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·1437 *g* Substanz gaben 0·2455 *g* CO_2 und 0·0313 *g* H_2O.
0·1024 *g* Substanz gaben bei 22° und 743 *mm* 14·5 *cm*³ N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{14}H_8N_4O_8$	Gefunden
C	46·66	46·60
H	2·22	2·42
N	15·55	15·72

Dinitrobenzylanilin.

Wie zu erwarten, reagiert Dinitrobenzylchlorid mit aromatischen Aminbasen außerordentlich leicht. Es genügt, die Verbindung mit oder ohne Lösungsmittel kurze Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen, um eine Vereinigung unter Abspaltung von Salzsäure herbeizuführen. So entsteht Dinitrobenzylanilin nach der Gleichung:

$$C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_2Cl + H_2N \cdot C_6H_5 = C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_2 \,.\, NH \cdot C_6H_5 + HCl,$$

wenn man gleiche Mengen Dinitrobenzylchlorid und Anilin (2 Molecüle) in alkoholischer Lösung circa $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Man isoliert das entstehende Product durch Ausschütteln der mit Wasser verdünnten Lösung mit Benzol und erhält es als orangerothe, bei 132° schmelzende Krystalle. Das salzsaure Salz krystallisiert aus verdünnter Salzsäure oder aus mit Salzsäure versetztem Alkohol in fast farblosen Nädelchen oder Blättchen, welche von reinem Wasser dissociiert werden. Das Platindoppelsalz ist in Wasser leicht löslich.

Das in analoger Weise dargestellte

Dinitrobenzyl-*p*-toluidin

$$C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_2 \,.\, NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$$

krystallisiert aus Alkohol, in dem es ziemlich schwer löslich ist, in feinen rothen Nädelchen vom Schmelzpunkte 93°.

Eine N-Bestimmung gab folgende Resultate:

0·1085 *g* Substanz gaben bei 759 *mm* und 15·5° 13·8 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_4$	Gefunden
N	14·63	14·84

Dinitrobenzyl-α-naphtylamin

$NO_2 \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$

wurde aus Eisessig in dunkelrothen Schüppchen vom Schmelzpunkte 164° erhalten.

In analoger Weise wirkt Dinitrobenzylchlorid auf Anilin-, Toluidin- und Naphtylamin-Sulfosäuren. Auch hier ist es für Laboratoriumsdarstellungen zweckmäßig, 2 Molecüle der betreffenden Sulfosäure, und zwar in Form ihres neutralen Natronsalzes zu verwenden. Die Reaction erfolgt durch Erwärmen von Dinitrobenzylchlorid mit einer wässerigen neutralen Lösung der betreffenden Sulfosäure auf 80 bis 90° und ist vollendet, wenn in der Flüssigkeit keine Öltropfen von unangegriffenem Dinitrobenzylchlorid zu erkennen sind.

Zur Darstellung der

Dinitrobenzylanilin-*p*-sulfosäure

$NO_2 \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$

verfuhren wir nach folgender Vorschrift:

175 *g* sulfanilsaures Natron wurden in Wasser gelöst und bei 80 bis 90° 100 *g* Dinitrobenzylchlorid eingetragen. Bei

energischem Rühren verschwindet das Dinitrobenzylchlorid in circa einer Stunde. Die Umsetzung erfolgt hier also infolge der größeren Reactionsfähigkeit des Chlors wesentlich schneller als beim *o*- oder *p*-Mononitrobenzylchlorid, wo unter gleichen Bedingungen eine Einwirkung von 8 bis 10 Stunden nothwendig ist. Gleichzeitig scheidet sich schon in der Hitze die Hälfte der angewandten Sulfanilsäure als weißer krystallinischer Niederschlag aus der intensiv orangeroth gefärbten Flüssigkeit ab. Man saugt nach dem Erkalten hievon ab und kann aus dem Filtrat die Dinitrobenzylanilinsulfosäure nach dem Ansäuern durch Eindampfen isolieren. Sie scheidet sich in gelben Nädelchen aus, die, wenn einmal ausgeschieden, in Wasser mäßig leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich sind und hieraus in gelbbraunen Nadeln krystallisiert erhalten werden können.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0·1286 *g* Substanz gaben 0·2078 *g* CO_2 und 0·0386 *g* H_2O.
0·1475 *g* Substanz gaben nach Carius 0·0974 *g* $BaSO_4$.
0·1463 *g* Substanz gaben bei 22° und 740 *mm* 14·5 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_7S$	Gefunden
C	44·19	44·08
H	3·11	3·32
S	9·06	9·15
N	11·89	11·96

Die Salze der *o*-*p*-Dinitrobenzylanilinsulfosäure mit Alkalien sind in Wasser sehr leicht löslich. Das Bariumsalz, das man beim Versetzen einer Lösung des Ammonsalzes mit Chlorbarium erhält, bildet goldgelbe Nadeln, die sich in Wasser ziemlich leicht lösen. Das auf analoge Weise dargestellte Silbersalz bildet gelblichweiße Krystalle, die in Wasser schwer löslich sind und beim Kochen mit etwas Ammoniak Silber abscheiden.

Dinitrobenzylalkohol.

CH_2OH

NO_2 NO_2

Trotz oder vielmehr wegen der großen Reactionsfähigkeit des Chloratoms gelingt der directe Ersatz des Chlors durch die Hydroxylgruppe nur schwierig. Es treten Nebenreactionen ein, zum Theil mit Bildung von Tetranitrostilben, und selbst beim Kochen mit neutral reagierenden unlöslichen Carbonaten wie Kreide wird die Verbindung unter Bildung von nicht näher untersuchten, braungelb gefärbten Substanzen zum Theil in anderer Richtung zersetzt. Dagegen gelingt die Darstellung auf einem kleinen Umwege über das Acetat, das sich ziemlich glatt nach folgender Vorschrift bei der Einwirkung von wasserfreiem Natriumacetat und etwas Eisessig auf Dinitrobenzylchlorid in alkoholischer Lösung bildet. Der Zusatz von Eisessig hat den Zweck, die gleichzeitige Bildung von Tetranitrostilben zu vermeiden, welches in nicht unbeträchtlicher Menge auftritt, wenn man beispielsweise Dinitrobenzylchlorid mit entwässertem essigsauren Kali in alkoholischer Lösung erwärmt.

50 *g* Dinitrobenzylchlorid wurden mit 20 *g* wasserfreiem essigsauren Natrium und 20 cm^3 Eisessig in 150 cm^3 Methylalkohol 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Hierauf filtriert man warm vom ausgeschiedenen Kochsalz, wäscht mit wenig Methylalkohol nach und kühlt das Filtrat mit Eis rasch unter Umrühren ab. Das Dinitrobenzylacetat scheidet sich als feiner, krystallinischer, gelber Niederschlag ab. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol und Zusatz von etwas reiner Thierkohle erhält man die Verbindung in schön glänzenden, vierseitigen, dicken Tafeln, die bei 96 bis 97° schmelzen.

Die nachstehenden krystallographischen Daten verdanken wir gleichfalls der Liebenswürdigkeit Herrn Hofrath v. Lang's.

»Dinitrobenzylacetat. Kleine lichtgelbe Krystalle, welche recht gut spiegeln und ins monoklinische System gehören. Dieselben sind meist durch das Vorherrschen der Endfläche (001) tafelförmig. Doch sind auch manche Krystalle nach der

Z-Axe verlängert. Außer (001) werden noch die Formen (110), (100) und ($\bar{1}$01) beobachtet.

Elemente:

$$a:b:c = 0\cdot9701:1:0\cdot8367$$
$$ac = 93^\circ\ 47'.$$

Normalenwinkel:

	Gerechnet	Beobachtet
100.001 =	86° 13′	86° 10′
001.$\bar{1}$01 =	41 23	41 17
$\bar{1}$01.$\bar{1}$00 =	51 24	51 33
110.100 =	44 4	44 3
110.$\bar{1}$10 =	—	91 52
110.001 =	—	87 17
101.$\bar{1}$10 =	—	63 22

Fig. 2.

Die Ebene der optischen Axe ist parallel der Symmetrieebene. Auf der Fläche (001) ist eine Axe am Rande des Gesichtsfeldes gegen die Fläche ($\bar{1}$01) sichtbar, welche gegen die Mitte sich positiv erweist.«

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, dagegen unlöslich in Ligroin.

Eine Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Resultate:

0·1446 *g* Substanz gaben 0·2395 *g* CO_2 und 0·0428 *g* H_2O.

In 100 Theilen daraus:

	Berechnet für $C_9H_8N_2O_6$	Gefunden
C	45·00	45·16
H	3·33	3·28

Für die Verseifung dieses Acetates sind Alkalien ausgeschlossen, da dieselben unter Bildung braun gefärbter Substanzen auf die Nitrogruppe einzuwirken scheinen. Dagegen gelingt die Abspaltung des Essigsäurerestes leicht durch Erwärmen der Verbindung mit mäßig verdünnter Schwefelsäure (1:1) auf 120°. Nach circa $^1/_4$ Stunde ist alles verseift, wobei sich der Alkohol beim Erkalten als gelber krystallinischer

Niederschlag abscheidet. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser und Zusatz von etwas Thierkohle erhält man den Alkohol in citronengelben glänzenden Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 114 bis 115° zeigen.

Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Eisessig, Alkohol, unlöslich in Ligroin.

Eine N-Bestimmung der bei 100° getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0·1061 *g* Substanz gaben bei 752 *mm* und 18·5° 13·3 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_6N_2O_5$	Gefunden
N..........	14·14	14·29

Wir erwähnen hier einiger Versuche, den Dinitrobenzylalkohol durch directes Nitrieren von *p*-Nitrobenzylalkohol mit Salpeter-Schwefelsäure zu erhalten. In der That resultierte hiebei eine Verbindung von der gesuchten Zusammensetzung, die sich aber von der obigen durch ihre Eigenschaften scharf unterscheidet. Man erhält gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkte 68 bis 69°, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

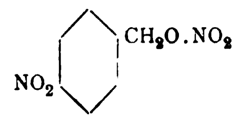
0·1713 *g* Substanz gaben 0·2657 *g* CO_2 und 0·0513 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_6N_2O_5$	Gefunden
C	42·42	42·30
H	3·03	3·28

Die Verbindung erwies sich jedoch als identisch mit dem bereits früher durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf *p*-Nitrobenzylalkohol dargestellten

p-Nitrobenzylnitrat.

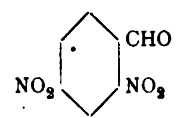


Wir fanden, dass der Bildung dieses Körpers bei der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure die eines schwefelsauren

Äthers des *p*-Nitrobenzylalkohols vorangeht. In der That erhält man diesen Körper glatt beim Lösen von *p*-Nitrobenzylalkohol in concentrierter Schwefelsäure in der Kälte.

Die in Wasser sehr leicht lösliche Säure lässt sich durch Zusatz von überschüssiger Kochsalzlösung in Form ihres Natriumsalzes in silberglänzenden Blättchen abscheiden. Auch dieses ist in Wasser sehr leicht löslich und wird durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht in *p*-Nitrobenzylalkohol und Schwefelsäure gespalten.

o-*p*-Dinitrobenzaldehyd.



Die Darstellung dieser Verbindung aus Dinitrobenzylchlorid kann in verschiedener Weise vorgenommen werden. Wir beschränken uns hier auf die Beschreibung einer Methode, welche der von B. Homolka für *o*- und *p*-Nitrobenzaldehyd angegebenen mit einigen Modificationen nachgebildet ist. Dieselbe besteht in der Überführung der *p*-Dinitrobenzylanilinsulfosäure durch Oxydationsmittel in die *p*-Dinitrobenzylidenanilinsulfosäure und Spaltung der letzteren in Dinitrobenzaldehyd und Sulfanilsäure.

Wir verfuhren beispielsweise nach folgender Vorschrift:

Eine wässerige Lösung von Dinitrobenzylanilinsulfosäure, wie sie direct durch Einwirken von 100 *g* Dinitrobenzylchlorid auf 175 *g* sulfanilsaures Natrium erhalten wird (siehe oben), wurde mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit einer Lösung der gleichen Menge Natriumbichromat +2 aq. versetzt. Man erwärmt auf dem Wasserbade auf 60 bis 70°, wobei unter Trübung eine Spaltung der zunächst entstehenden Dinitrobenzylidenanilinsulfosäure eintritt. Beim Abkühlen wurde dieselbe aus ihrem Spaltungsproducte zum größten Theile wieder regeneriert. Die warme Lösung wurde mit Benzol wiederholt ausgeschüttelt, die Benzollösung durch ein trockenes Filter oder Schütteln mit etwas Sodalösung entsäuert und der in ihr enthaltene Dinitrobenzaldehyd durch

Abdestillieren des Benzols gewonnen. Aus der concentrierten Benzollösung scheidet er sich in gelblichen Nadeln ab, welche für die weitere Verarbeitung rein genug sind. Zur völligen Reinigung kann er nochmals aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert werden. Die Ausbeute nähert sich der berechneten. Die abgespaltene Sulfanilsäure kann aus der ausgeschüttelten Flüssigkeit regeniert werden.

o-p-Dinitrobenzaldehyd krystallisiert aus Benzol-Ligroin in stark glänzenden Tafeln, die am Lichte ziemlich schnell trübe werden. Er schmilzt bei 68 bis 69° und ist in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln leicht, in Wasser und Ligroin schwer löslich. Mit Wasserdampf ist er kaum flüchtig. Für die krystallographische Bestimmung der Verbindung sind wir Herrn Hofrath Prof. v. Lang zu großem Dank verpflichtet; derselbe theilt uns darüber Folgendes mit:

»Dinitrobenzaldehyd. Die lichtgelben Krystalle gehören in das rhombische System und sind Combinationen der Form (010), (110), (210), (011), (231), wobei sie durch die Ausdehnung der Fläche 010 einen plattenförmigen Habitus haben. Kleinere, auf einigen Flächen gut spiegelnde Krystalle gaben die folgenden Zahlen:

Elemente: $a:b:c = 0\cdot4841:1:0\cdot2543$.

Normalenwinkel:

	Berechnet	Beobachtet
$010.110 =$	—	64° 10′
$010.210 =$	76° 4′	76 16
$110.210 =$	11 54	—
$110.1\bar{1}0 =$	51 40	—
$210.2\bar{1}0 =$	27 52	—
$010.011 =$	75 44	76 —
$011.0\bar{1}1 =$	28 32	—
$110.231 =$	38 45	—
$110.011 =$	—	83 50
$011.210 =$	86 36	—
$231.1\bar{1}0 =$	68 2	—
$231.210 =$	42 45	—

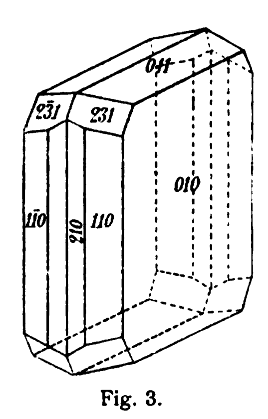


Fig. 3.

	Berechnet	Beobachtet
$231.2\bar{1}0$	= 59° 20′	— *
231.010	= 62 16	62° 12′
$231.2\bar{3}1$	= 55 28	—
$231.\bar{2}31$	= 79 46	—
$231.23\bar{1}$	= 75 12	—

Unvollkommene Spaltungsstücke senkrecht zur *Z*-Axe, zeigen Spuren der optischen Axen, nach welchen diese Axe erste, die *X*-Axe zweite Mittellinie wäre.«

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0·1732 *g* Substanz gaben 0·2712 *g* CO_2 und 0·0327 *g* H_2O.
0·1437 *g* Substanz gaben bei 22° und 745 *mm* 18·6 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_4N_2O_5$	Gefunden
C	42·85	42·58
H	2·04	2·09
N	14·28	14·34

Die Verbindung ist gegen Alkalien sehr empfindlich und zersetzt sich bereits mit verdünnter Sodalösung beim Erwärmen unter Bildung braun gefärbter, nicht näher charakterisierter Substanzen. Dass in ihr in der That ein Dinitrobenzaldehyd vorliegt, ergibt sich auch, abgesehen von ihrer Entstehung und Analyse, aus folgenden typischen Aldehydreactionen:

Mit Bisulfit liefert sie eine in Wasser leicht lösliche Verbindung, die sich aus concentrierter Lösung in farblosen Kryställchen abscheidet. Durch Einwirkung von Alkalien, besser von Säuren, wird daraus der Dinitrobenzaldehyd wieder regeneriert.

Hydrazon.

$CH{=}N{-}NH{-}C_6H_5$

NO_2 NO_2

Auf Zusatz von Phenylhydrazin zur alkoholischen oder essigsauren Lösung des Aldehyds entsteht fast momentan ein

dunkelrothbrauner, schwer löslicher Niederschlag, der aus viel siedendem Xylol in haarfeinen rothbraunen Nädelchen krystallisiert erhalten wird. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schmelzpunkt 227 bis 228°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab das erwartete Resultat:

0·1403 *g* Substanz gaben bei 18° und 764 *mm* 23·3 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_4O_4$	Gefunden
N	19·58	19·28

In analoger Weise vereinigt sich Dinitrobenzaldehyd unter Wasserabspaltung mit primären Aminen der Benzolreihe leicht zu Benzylidenanilin- etc. Verbindungen, welche durchgängig durch intensive, gelbe bis orangegelbe Färbung und hervorragende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren werden sie, wie zu erwarten, in die Componenten gespalten. So entsteht

Dinitrobenzylidenanilin

$CH=N.C_6H_5$

NO_2 NO_2

wenn man äquivalente Mengen Dinitrobenzaldehyd und Anilin kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das Gemisch erstarrt zu einer gelbbraunen Krystallmasse, die durch Umkrystallisieren aus Eisessig in schönen, glänzenden, orangegelben, dicken Nadeln erhalten wird. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol. Schmelzpunkt 131 bis 132°.

Dieselbe Substanz erhält man übrigens auch bei der Einwirkung von Anilin auf eine Lösung der oben beschriebenen Benzylidensulfosäure mit Anilin und etwas salzsaurem Anilin.

Das in analoger Weise erhaltene Dinitrobenzyliden-*p*-toluidin krystallisiert aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 151°. Eine N-Bestimmung ergab:

0·1212 *g* Substanz gaben bei 750 *mm* und 20° 15·6 *cm*³ N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_4$	Gefunden
N	14·73	14·62

Das Dinitrobenzyliden-*a*-naphtylamin bildet feine, in Alkohol und Eisessig schwer lösliche, orangerothe Nädelchen, die bei 202° schmelzen.

Endlich wirkt auch Hydroxylamin in bekannter Weise auf die Verbindung und führt sie in

Dinitrobenzaldoxim

$$C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH{=}N.OH$$

über. Zur Darstellung derselben wurden 3 *g* Dinitrobenzaldehyd mit einer wässerigen Lösung von 2 *g* salzsaurem Hydroxylamin unter Umschütteln erwärmt und allmählich bis zur schwach alkalischen Reaction Soda zugesetzt. Der anfangs ölig ausgeschiedene Aldehyd geht hiebei in eine feste Verbindung über, die aus viel heißem Wasser in seideglänzenden Nadeln krystallisiert erhalten wird. Leicht löslich in Benzol mit schwach grünlicher Farbe und in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, sowie in Natronlauge. Schmelzpunkt 127 bis 128°.

Eine Analyse der bei 105° getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0·0962 *g* Substanz gaben bei 760 *mm* und 14° 16·4 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_5N_3O_5$	Gefunden
N	19·90	20·06

Beim Schütteln der alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid bildet sich eine Benzoylverbindung, welche aus Eisessig in kleinen, schwach gelblich gefärbten Nädelchen krystallisiert,

leicht in Benzol und ziemlich schwer in heißem Alkohol löslich ist und bei 165 bis 166° unter vorhergehendem Sintern schmilzt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab die für die Formel $C_6H_3(NO_2)_2CH = N.O(C_6H_5CO)$ berechneten Zahlen:

0·0946 *g* Substanz gaben bei 16° und 750 *mm* 10·9 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{14}H_9N_3O_6$	Gefunden
N	13·33	13·25

Die Bildung eines stereoisomeren Oxims konnte bei obiger Darstellung nicht beobachtet werden. Bei längerer Einwirkung von Essigsäureanhydrid geht dasselbe in

Dinitrobenzonitril

über. Man kocht das Oxim des Aldehyds eine Stunde am Rückflusskühler, wobei die anfangs schwach gelbgrüne Lösung hiebei in gelbbraun übergeht. Man verkocht hierauf das Essigsäureanhydrid, verdünnt mit viel Wasser und erhält beim Erkalten das Nitril als schwach braungelb gefärbten, krystallinischen Niederschlag. Man saugt nun ab, wäscht, um eventuell unverändertes Oxim zu lösen, mit Natronlauge nach und erhält das Nitril aus Alkohol krystallisiert in glänzenden, schwach braungelb gefärbten, rhombischen Täfelchen, die bei 104 bis 105° schmelzen.

Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol; schwer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin. Die Verbindung schmilzt beim Kochen mit Wasser.

Eine Analyse gab Zahlen, die mit der berechneten Formel gut stimmen:

0·0701 *g* Substanz gaben bei 17° und 758 *mm* 13·2 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_3N_3O_4$	Gefunden
N	21·76	21·80

Mineralsäuren wirken auf die Verbindung, jedoch scheint sich hiebei nur durch Aufnahme eines Moleculs Wassers das

Dinitrobenzamid

$CO.NH_2$

NO_2 NO_2

zu bilden.

Dinitrobenzonitril wurde mit einem Gemisch von zwei Volumtheilen concentrierter Schwefelsäure und ein Volumtheil Wassers circa $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die Umsetzung ist beendet, wenn eine Probe mit Wasser verdünnt beim Kochen nicht mehr schmilzt. Man gießt hierauf in Wasser und reinigt die entstandene Verbindung durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser, woraus sie sich beim Erkalten in prachtvoll glänzenden, centimeterlangen, schwach grünlich gefärbten Nadeln abscheidet. Schmelzpunkt 203 bis 204°.

Eine Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

0·2024 *g* Substanz gaben bei 17° und 749 *mm* 35 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_5N_3O_5$	Gefunden
N	19·90	20·05

Die Verseifung des Dinitrobenzamids erfolgt bei der Einwirkung von Säuren und Alkalien äußerst langsam, dagegen erhält man die Dinitrobenzoesäure leicht, wenn man in die heiße Lösung des Amids in 50%iger Schwefelsäure mittels einer Capillare eine Nitritlösung einfließen lässt. Die gebildete Dinitrobenzoesäure wurde der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit durch Äther entzogen.

Dinitrobenzoesäure

$COOH$

NO_2 NO_2

Dieselbe bereits bekannte Säure kann auch durch directe Oxydation des Dinitrobenzaldehyds erhalten werden, doch

wird derselbe von den meisten Oxydationsmitteln nur schwierig angegriffen. Am glattesten erfolgte die Umwandlung durch Kochen der essigsauren Lösung des Aldehyds mit essigsaurem oder salpetersaurem Silber, wobei sich metallisches Silber als Spiegel abscheidet. Die so gewonnene Säure krystallisiert aus Wasser in schön ausgebildeten, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 179° und zeigte die bekannten Eigenschaften der *o-p*-Dinitrobenzoesäure, weshalb von einer Analyse Abstand genommen wurde.

o-Nitroso-*p*-nitrobenzoesäure.

COOH

NO_2 NO

Auf die Lichtempfindlichkeit des Dinitrobenzaldehyds wurde schon oben hingewiesen. Setzt man eine Lösung des Aldehyds in Benzol der Sonne aus, so scheiden sich nach kurzer Zeit an den Wänden des Glasgefäßes sehr kleine, braungelbe Kryställchen aus, die durch ihre Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln leicht von unangegriffenem Aldehyd getrennt werden können. Die hiebei stattfindende Veränderung des Aldehyds ist so völlig analog der von Ciamician am *o*-Nitrobenzaldehyd beschriebenen, dass man a priori einen analogen Verlauf der Umsetzung erwarten durfte. *o*-Nitrobenzaldehyd geht bekanntlich bei der Einwirkung des Lichtes in *o*-Nitrosobenzoesäure über. Die aus *o-p*-Dinitrobenzaldehyd entstehende Verbindung darf ihrem ganzen Verhalten nach als *o*-Nitroso-*p*-nitrobenzoesäure aufgefasst werden.

In etwas größeren Krystallen erhält man die Substanz durch Lösen in sehr viel Essigäther und Abdestillieren desselben bis zur beginnenden Krystallisation. Sie scheidet sich in schwach grünlichgelb gefärbten, schimmernden Blättchen aus, welche oberhalb 300° schmelzen.

Die gebräuchlichsten Lösungsmittel, in welchen die Substanz schwer löslich ist, nehmen dieselbe in der Hitze mit grasgrüner Farbe auf. Auch die Lösung der Verbindung in Soda ist deutlich, wenn auch nicht intensiv grün gefärbt.

Eine Analyse ergab folgende Resultate:

0·1313 *g* Substanz gaben 0·2051 *g* CO_2 und 0·0275 *g* H_2O.
0·1411 *g* Substanz gaben bei 21° und 758 *mm* 18 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_4N_2O_5$	Gefunden
C	42·86	42·60
H	2·04	2·32
N	14·73	14·47

Die Darstellung eines Äthers gelingt nach dem üblichen Verfahren nicht, da gasförmige Salzsäure auf die alkoholische Lösung zersetzend wirkt. Sehr leicht lässt sich indessen der Methyläther der Säure erhalten, wenn man die alkalische Lösung mit etwas Dimethylsulfat schüttelt. Die Flüssigkeit trübt sich unter Abscheidung von grünlichgelben Kryställchen, die in Alkalien unlöslich, in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln bei weitem leichter löslich sind als die Säure und aus verdünntem Eisessig in schönen, seideglänzenden, gelben Nadeln erhalten werden, die bei 137 bis 138° zu einer grünen Flüssigkeit zusammenschmelzen.

Endlich gibt die Säure mit Anilin einen gelbrothen, nicht näher untersuchten Azokörper, vermuthlich Nitroazobenzolcarbonsäure, so dass über ihre Constitution wohl kein Zweifel herrschen kann.

Über die stufenweise Dissociation zweibasischer Säuren

von

Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. April 1902.)

Von Ostwald[1] ist gezeigt worden, dass bei zwei- und mehrbasischen Säuren die elektrolytische Dissociation stufenweise erfolgt. Die nicht dissociierten Molekeln zerfallen zunächst in einwertige Ionen; ein Theil der einwertigen Ionen zerfällt weiter unter Bildung zwei- und mehrwertiger Ionen. Dasselbe ist auch für mehrwertige Basen und analog constituierte Salze anzunehmen. Im folgenden beschäftige ich mich bloß mit zweibasischen Säuren; die zu gebenden Auseinandersetzungen sind aber selbstverständlich ohne weiteres oder mit geringen Änderungen auf alle dem Massenwirkungsgesetze gehorchenden Elektrolyten von der Formel AB_2 übertragbar, wo A und B die Ionen bedeuten. Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei symmetrischen zweibasischen Säuren. Diese sollen daher zuerst behandelt werden.

I. Stufenweise Dissociation symmetrischer zweibasischer Säuren.

In der Lösung einer symmetrischen zweibasischen Säure hat man die beiden Gleichgewichte

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 186, 280 (1889).

$$SH_2 \rightleftarrows \overset{-}{S}H + \overset{+}{H}$$

und

$$\overset{-}{S}H \rightleftarrows \overset{--}{S} + \overset{+}{H}.$$

Es sei eine Gramm-Molekel einer symmetrischen zweibasischen Säure in v Litern Lösung enthalten. In dieser Lösung sei die Menge der einwertigen Säureionen ($\overset{-}{S}H$) g_1 Gramm-Molekel, die der zweiwertigen Säureionen ($\overset{--}{S}$) g_2 Gramm-Molekel. Dann ist (ebenfalls in Gramm-Molekeln) die Menge der Wasserstoffionen $g_1 + 2g_2$, die der nicht dissociierten Säure (SH_2) $1 - g_1 - g_2$. Ferner sei k die Dissociationsconstante für die erste Stufe der elektrolytischen Dissociation, s die Constante für die zweite Stufe.

Unter Voraussetzung des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes hat man dann die Gleichgewichtsbedingungen

$$k = \frac{g_1(g_1 + 2g_2)}{(1 - g_1 - g_2)v} \qquad \ldots 1)$$

und

$$s = \frac{g_2(g_1 + 2g_2)}{g_1 v}. \qquad \ldots 2)$$

Die Constante für die zweite Stufe der elektrolytischen Dissociation ist bisher nur aus Beobachtungen an den Lösungen saurer Salze der zweibasischen Säuren abgeleitet worden.[1] Bezeichnet M ein einwertiges Metall, so wird ein saures Salz durch die Formel SHM ausgedrückt. Man hat dann, wenn die Hydrolyse hinsichtlich der Base vernachlässigt werden kann, die Gleichgewichte:

$$SHM \rightleftarrows \overset{-}{S}H + \overset{+}{M}, \qquad \overset{-}{S}H \rightleftarrows \overset{--}{S} + \overset{+}{H},$$
$$SHM \rightleftarrows \overset{-}{S}M + \overset{+}{H}, \qquad \overset{-}{S}M \rightleftarrows \overset{--}{S} + \overset{+}{M},$$
$$SH_2 \rightleftarrows \overset{-}{S}H + \overset{+}{H}, \qquad SM_2 \rightleftarrows \overset{-}{S}M + \overset{+}{M}$$

Handelt es sich um das Salz einer starken Base, so kann man nicht bloß die Concentration der Molekeln MOH (die durch Hydrolyse gebildet werden könnten), sondern auch die der

[1] Trevor, Zeitschr. für physik. Chemie, *10*, 339 (1892); Noyes, ebendort, *11*, 495 (1893); Smith, ebendort, *25*, 144, 217 (1898).

Molekeln SM_2, $\bar{SM}$ und SHM als verschwindend klein annehmen. Unter dieser Voraussetzung, die allerdings hinsichtlich der Molekeln SHM eine merkliche Ungenauigkeit in sich schließt, lässt sich aus der gemessenen Wasserstoffionenconcentration in der Lösung der sauren Salze die Constante der zweiten Stufe der Dissociation zweibasischer Säuren nach einer Formel berechnen, die Noyes[1] abgeleitet hat.

In der Leitfähigkeit zweibasischer Säuren verräth sich die zweite Stufe der Dissociation dadurch, dass die nach der Ostwald'schen Formel berechnete Dissociationsconstante mit steigender Verdünnung wächst. Das Problem, aus den Leitfähigkeitsbestimmungen die Constante der zweiten Dissociationsstufe zu berechnen, ist bisher nicht gelöst. Ostwald[2] sagt: »Die Beobachtung der elektrischen Leitfähigkeit ist in diesem Falle somit ein ziemlich unempfindliches Hilfsmittel, und die Deutung ihrer Ergebnisse ist schwierig«.[3] Im folgenden will ich zeigen, dass auch die Leitfähigkeitsbestimmungen an zweibasischen Säuren gestatten, die Constanten der zweiten Dissociationstufe wenigstens bei Säuren, deren zweibasische Dissociation bei mäßiger Verdünnung merklich wird, zu ermitteln. Allerdings haben hiebei die Beobachtungsfehler größeren Einfluss auf das Ergebnis als bei dem von Smith benützten Wege der Bestimmung der Concentration der Wasserstoffionen in Lösungen der sauren Salze durch die Zuckerinversion; aber diesem Nachtheile stehen auch Vortheile gegenüber, die sich aus dem Folgendem ergeben werden.

Als Ausgangspunkt der Berechnung können die molecularen Leitfähigkeiten dienen, welche ohnedies gewöhnlich zur Charakterisierung der Leitfähigkeit zweibasischer Säuren aus den Versuchsdaten ausgerechnet werden. Es handelt sich zunächst darum, den Zusammenhang zwischen den molecularen Leitfähigkeiten und den Ionenconcentrationen aufzustellen.

---

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *11*, 496 (1893).

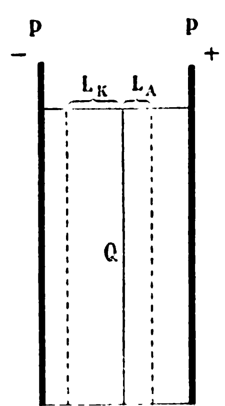
[2] Zeitschr. für physik. Chemie, *9*, 558 (1892).

[3] Vergl. auch Smith, Zeitschr. für physik. Chemie, *25*, 144 bis 145 (1898).



II. Die moleculare Leitfähigkeit symmetrischer zweibasischer Säuren.

Die moleculare Leitfähigkeit ist jene Leitfähigkeit, welche man beobachtet, wenn man zwischen Elektroden von 1 *cm* Abstand jene Menge der Lösung einfüllt, welche eine Gramm-Molekel der Säure enthält. Die Zahl für das moleculare Leitvermögen gibt zugleich die unter den eben erwähnten Umständen auftretende Stromstärke an, wenn die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden gleich Eins ist. Bezeichnet nämlich J die Stromstärke in Ampère, E die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden in Volt, μ die moleculare Leitfähigkeit in reciproken Ohm, so ist nach dem Ohm'schen Gesetze $J = E\mu$, woraus für $E = 1$ $J = \mu$ folgt. Die Stromstärke lässt sich aber als Function der Ionenconcentrationen und der Wanderungsgeschwindigkeiten ausdrücken.



Es seien P die Elektroden, welche zugleich Wände eines Gefäßes sind, das die Form eines rechtwinkeligen Prismas hat und im übrigen von nichtleitenden Wänden begrenzt ist. Die Figur stellt einen auf den Elektroden und dem Boden des Gefäßes senkrechten Querschnitt vor. Q sei eine den Elektroden parallele Fläche vom Flächeninhalt $q\,cm^2$. Die Stromstärke setzt sich dann zusammen aus den positiven Elektricitätsmengen, welche in der einen Richtung durch diesen Querschnitt wandern, und aus den negativen Elektricitätsmengen, welche ihn in der entgegengesetzten Richtung durchwandern.

Wenn ε die Ladung eines Gramm-Äquivalentes bedeutet und g_1 und g_2 dieselbe Bedeutung haben wie früher, wenn ferner L_K die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions in Centimetern ist, so wandern in der Zeiteinheit so viele Wasserstoffionen durch den Querschnitt, als in einem rechtwinkeligen Prisma enthalten sind, welches die Grundfläche q und die Höhe L_K hat, also die in $qL_K\,cm^3$ enthaltene Menge.

Nun sind in v Litern oder $1000 v\, cm^3$ g_1+2g_2 Mole Wasserstoffionen enthalten, daher in $q L_K\, cm^3$ $\frac{(g_1+2g_2) q L_K}{1000 v}$ Gramm-molekeln. Da die eingefüllte Menge der Lösung $1000 v\, cm^3$ beträgt, ist $q = 1000 v$. Da ferner ein Mol Wasserstoffionen die Elektricitätsmenge ε transportiert, so ist die von den Wasserstoffionen beförderte Elektricitätsmenge $(g_1+2g_2) L_K \varepsilon$.

Sind die Wanderungsgeschwindigkeiten (in Centimetern) der ein- und zweiwertigen Anionen L_{1A} und L_{2A}, so ist analog die durch die einwertigen Anionen beförderte Elektricitätsmenge $g_1 L_{1A} \varepsilon$. Die durch die zweiwertigen Anionen beförderte Elektricitätsmenge ist dagegen $2 g_2 L_{2A} \varepsilon$, da eine Gramm-Molekel zweiwertiger Ionen die Ladung 2ε hat.

Die Producte $L_K \varepsilon = l_K$, $L_{1A} \varepsilon = l_{1A}$ und $L_{2A} \varepsilon = l_{2A}$ sind nichts anderes als die gewöhnlich gebrauchten Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen, die so gewählt sind, dass ihre Summe das Äquivalentleitvermögen binärer Elektrolyte für sehr große Verdünnung gibt.[1] Für l_K und l_{1A} sieht man das sofort, wenn man die in diesem Abschnitte gegebene Betrachtung für binäre Elektrolyte aus einwertigen Ionen durchführt. Dasselbe gilt aber auch für l_{2A}; denn im nächsten Abschnitt wird gezeigt werden, dass die Zahlen für die Wanderungsgeschwindigkeiten von Annahmen über die Wertigkeit der Ionen völlig unabhängig sind.

Die Stromstärke unter den betrachteten Umständen und daher auch die moleculare Leitfähigkeit ist daher gegeben durch

$$\mu = (g_1+2g_2) l_K + g_1 l_{1A} + 2 g_2 l_{2A}. \qquad \ldots 3)$$

Behufs weiterer Benützung dieser Formel ist zunächst eine Erörterung über die Wanderungsgeschwindigkeiten mehrwertiger Ionen erforderlich, welche in den beiden folgenden Abschnitten gegeben wird.

Der Begriff der Wanderungsgeschwindigkeit wird in dieser Abhandlung durchwegs im Sinne der Arrhenius'schen Theorie gebraucht; daher wird angenommen, dass die Wanderungs-

[1] Vergl. z. B. Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte (Leipzig, Teubner, 1898), S. 106.

geschwindigkeiten in verdünnten Lösungen von der Concentration unabhängig sind.

III. Die Beziehung zwischen den Wanderungsgeschwindigkeiten und den molecularen und äquivalenten Leitfähigkeiten.

Die Elektrochemie hat sich ganz überwiegend mit den binären Elektrolyten beschäftigt. Infolge dessen ist die Theorie der Leitfähigkeit bei Gegenwart mehrwertiger Ionen vernachlässigt geblieben und man findet bisweilen unzutreffende Ansichten hierüber. So ist von »äquivalenter« Wanderungsgeschwindigkeit der mehrwertigen Ionen gesprochen oder die Wanderungsgeschwindigkeit für $^1/_2 Ba$ u. s. w. angegeben worden. In der That gibt es aber keinen Unterschied zwischen äquivalenter und molecularer Wanderungsgeschwindigkeit.

Es lässt sich leicht zeigen, dass die für die Wanderungsgeschwindigkeiten zu wählenden Werte ganz unabhängig davon sind, welche Wertigkeit man den betreffenden Ionen beilegt. Die Wanderungsgeschwindigkeiten werden berechnet aus den Hittorf'schen Überführungszahlen (n) und aus dem Äquivalentleitvermögen bei unendlicher Verdünnung $(\lambda\infty)$.

Die Hittorf'schen Überführungszahlen sind reine Zahlen, welche das Verhältnis zwischen den durch die Stromleitung an die Elektroden gewanderten und den dort entladenen Ionen angeben. Diese Zahlen sind offenbar von Annahmen über die Wertigkeit der Ionen unabhängig.

Ebenso ist die Äquivalentleitfähigkeit von Annahmen über die Wertigkeit der Ionen unabhängig. Das Äquivalentgewicht ist ja jene Gewichtsmenge, welche durch den Elektricitätsdurchgang 96.600 Coulomb zerlegt wird. Das Äquivalentleitvermögen ist aber das Leitvermögen einer Lösung, die ein Grammäquivalent enthält, zwischen Elektroden von 1 *cm* Abstand.

Die Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeiten geschieht mittels der Gleichungen $\lambda\infty = l_K + l_A$ und $\frac{n}{1-n} = \frac{l_K}{l_A}$. Diese Gleichungen gelten ebenfalls unterschiedslos für alle Elektrolyten, gleichgiltig, ob die Ionen einwertig oder mehrwertig

sind, wie im folgenden gezeigt wird. Daher gehen in die Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeiten Annahmen über die Wertigkeit der Ionen überhaupt nicht ein, und es sind daher ihre Zahlenwerte von Annahmen über die Wertigkeit völlig unabhängig.

Dass die Gleichung $\frac{n}{1-n} = \frac{l_K}{l_A}$ unabhängig von Annahmen über die Wertigkeit der Ionen gilt, erhellt aus folgendem. Man denke sich durch die Lösung eines Elektrolyten mit der Überführungszahl n 96.600 Coulombs in der Zeiteinheit zwischen unangreifbaren Elektroden hindurch bewegt. Der Apparat soll dieselbe Anordnung haben wie im vorigen Abschnitt (parallele Elektroden; der Elektrolyt hat überall den gleichen Querschnitt). Dann werden an den Elektroden je ein Grammäquivalent Ionen entladen. Ferner wandern n Grammäquivalente Kationen zur Kathode und $(1-n)$ Grammäquivalente Anionen zur Anode. In dem mittleren Theile des Elektrolyten, in dem keine Concentrationsänderung eintritt, werden durch den Querschnitt ebenfalls $\varepsilon = 96.600$ Coulomb bewegt. Von dieser Elektricitätsmenge werden $n\varepsilon$ durch die Kationen, $(1-n)\varepsilon$ durch die Anionen transportiert. Die durch den Querschnitt gehenden Elektricitätsmengen lassen sich aber auch in folgender Weise ausdrücken. Hat der Querschnitt die Fläche $q\,cm^2$ und ist die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations $L_K\,cm$, so treten durch den Querschnitt in der Zeiteinheit jene Kationen hindurch, welche im Volum qL_K enthalten waren. Ist die Concentration der Kationen in Gramm-Molekeln c_1 und ihre Wertigkeit n_1, so ist der durch die Kationen bewirkte Elektricitätstransport $qL_K c_1 n_1 \varepsilon$. Das Product $c_1 n_1 = c$ ist aber nichts anderes als die Concentration der Kationen in Grammäquivalenten und ist daher von Annahmen über ihre Wertigkeit unabhängig. Ersetzt man ferner $L_K\varepsilon$ durch l_K, so erhält man für den Elektricitätstransport durch die Kationen die Gleichung

$$ql_K c = n\varepsilon.$$

Es sei ferner die moleculare Concentration der Anionen c_2 und ihre Wertigkeit n_2. Dann ist $c_2 n_2 = c_1 n_1 = c$, da im Inneren der Lösung keine freie Elektricität auftritt. Daher erhält man für die Anionen

$$ql_A c = (1-n)\varepsilon.$$

Aus beiden Gleichungen folgt

$$\frac{n}{1-n}=\frac{l_K}{l_A},$$

unabhängig von irgendeiner Annahme über die Wertigkeit der Ionen.

Dass auch die Beziehung $\lambda\infty = l_K+l_A$ von Annahmen über die Wertigkeit der Ionen unabhängig ist, ergibt sich aus folgender Ableitung des Zusammenhanges zwischen den Wanderungsgeschwindigkeiten und der **äquivalenten Leitfähigkeit.**

Es sei ein Elektrolyt von der Formel $S_m B_n$ gelöst, wo S ein n-wertiges Anion, B ein m-wertiges Kation bedeutet. Es soll vorausgesetzt werden, dass nur Ionen S und B, aber nicht Ionen von der Formel $S_x B_y$ gebildet werden. Für unendliche Verdünnung ist diese Annahme einwandfrei und das genügt für den zu führenden Beweis. Für größere Concentrationen kann sie unrichtig sein. Der Dissociationsgrad sei α, die auf das Moleculargewicht bezogene Verdünnung v Liter. Betrachtet man wieder ein Gefäß mit Elektroden vom Abstande 1 *cm* und der Potentialdifferenz Eins, so ist die äquivalente Leitfähigkeit identisch mit der in der Zeiteinheit durch den Querschnitt hindurchgehenden Elektricitätsmenge, wenn in das Gefäß so viel Lösung eingefüllt wird, dass sich zwischen den Elektroden ein Grammäquivalent befindet. Diese Flüssigkeitsmenge hat das Volum $\frac{1000v}{mn}\,cm^3$, der Querschnitt ist $\frac{1000v}{mn}\,cm^2$. 1 cm^3 der Lösung enthält $\frac{\alpha n}{1000v}$ Gramm-Molekel Kationen und $\frac{\alpha m}{1000v}$ Gramm-Molekeln Anionen. Sind die Wanderungsgeschwindigkeiten in Centimetern L_K und L_A, so treten in der Zeiteinheit durch jeden Querschnitt $\frac{\alpha n L_K}{mn}$ Mole Kationen und $\frac{\alpha m L_A}{mn}$ Mole Anionen. Jedes Mol Kationen befördert die Elektricitätsmenge $m\varepsilon$, jedes Mol Anionen die Elektricitätsmenge $n\varepsilon$. Daher ist die äquivalente Leitfähigkeit

$$\lambda = \frac{\alpha n L_K}{mn}\cdot m\varepsilon + \frac{\alpha m L_A}{mn}\cdot n\varepsilon = \alpha(l_K+l_A).$$

Für $\alpha = 1$ geht der Ausdruck über in

$$\lambda\infty = l_K + l_A.$$

Da m und n herausfallen, ist die Gleichung von Annahmen über die Wertigkeit unabhängig.

Für die **moleculare Leitfähigkeit** ist die Betrachtung in derselben Weise anzustellen. Nur ist das einzufüllende Volum und der Querschnitt nicht mehr $\frac{1000v}{mn}$, sondern $1000v$. Daher wird die moleculare Leitfähigkeit

$$\mu = \alpha mn(l_K + l_A) = mn\lambda.$$

Es sei nochmals hervorgehoben, dass diese Formeln für λ und μ, soweit sie l_K und l_A enthalten, nur für unendliche Verdünnung ($\alpha = 1$) nothwendig richtig sein müssen; bei größeren Concentrationen kann die Bildung von Ionen S_xB_y Abweichungen hervorrufen. Die Formel $\mu = mn\lambda$ unterliegt dieser Einschränkung nicht.

IV. Wanderungsgeschwindigkeiten mehrwertiger Ionen.

Da die Formel $\lambda\infty = l_K + l_A$ für mehrwertige Ionen geradeso gut gilt wie für einwertige, kann man auch die Wanderungsgeschwindigkeiten mehrwertiger Ionen in genau derselben Weise ermitteln wie die der einwertigen Ionen. Man bestimmt die äquivalenten Leitfähigkeiten eines stark dissociierten Salzes des betreffenden Ions (Natriumsalze der Säuren, Chlorhydrate der Basen) für verschiedene Verdünnungen, extrapoliert für unendliche Verdünnung und zieht von der äquivalenten Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung die bekannte Wanderungsgeschwindigkeit des einwertigen Ions ab. Auf diesem Wege hat Bredig[1] die Wanderungsgeschwindigkeiten einer größeren Anzahl mehrwertiger Ionen für 25° C. berechnet.

Für zweibasische organische Säuren, welche eine größere Zahl von Atomen in der Molekel enthalten, wird die Wanderungsgeschwindigkeit der zweiwertigen Ionen von der Natur der Atome und von der Constitution der Molekeln ziemlich

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *13*, 235 (1894).

unabhängig, ähnlich wie es von Ostwald für die Wanderungsgeschwindigkeiten einwertiger Ionen angegeben worden ist. Aus den Zahlen von Bredig kann man folgende Tabelle zusammenstellen, die sich auf 25° C. und, mit Ausnahme der letzten Reihe, auf Siemenseinheiten bezieht.

Zahl der Atome im zweiwertigen Ion	Zahl der Beobachtungen	Wanderungsgeschwindigkeit				
		Mittelwert	Größter Wert	Kleinster Wert	Ausgeglichener Wert	
					S. E.	Ohm
10	2	58·8	58·9	58·6	59	63
12	3	55·8	56·9	54·2	57	61
13	6	56·0	57·6	55·0	56	60
14	1	57·9	—	—	54	58
15	4	52·7	53·5	52·2	53	56
16	1	51·9	—	—	52	55
18	2	50·3	51	49·6	50	53
21	1	48·0	—	—	48	51
24	1	46·0	—	—	46	49
25	1	45·2	—	—	45	48
30	1	42·8	—	—	43	46
36	2	39·6	39·8	39·4	40	43

Die ausgeglichenen Werte sind durch graphische Darstellung geschätzt; die Umrechnung auf Ohm geschah mit dem Factor 1·066.[1]

Die ausgeglichenen Werte der Wanderungsgeschwindigkeiten können benützt werden, um die Wanderungsgeschwindigkeiten zweiwertiger Ionen aus ihrer Atomzahl zu schätzen. Es sei noch besonders darauf aufmerksam gemacht, dass die angegebenen Atomzahlen sich auf das Ion beziehen; die Atomzahl der dazu gehörigen Säure ist um zwei größer.

Die Wanderungsgeschwindigkeiten der zweiwertigen Ionen stehen zu denen der einwertigen Ionen in einer bemerkenswerten Beziehung. Das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der zwei- und einwertigen Ionen von gleicher Atomzahl hat einen annähernd con-

[1] Kohlrausch, Holborn und Diesselhorst, Wied. Ann., *64*, 453 (1898).

stanten Wert. Das Gleiche gilt auch für das Verhältnis zwischen den Wanderungsgeschwindigkeiten zweiwertiger Ionen und jener einwertigen Ionen, welche um ein Atom mehr in der Molekel enthalten. Im letzteren Falle entsprechen die verglichenen Ionen einer und derselben Säure; ist die Atomzahl der Säure $n+2$, so ist die des einwertigen Ions $n+1$, die des zweiwertigen Ions n.

Diese Beziehung geht aus der folgenden Tabelle hervor, die auf Grund der Zusammenstellung von Bredig über die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen einbasischer Säuren ausgearbeitet ist. Die Wanderungsgeschwindigkeiten der einwertigen Ionen zweibasischer Säuren sind nach Bredig merklich höher. Da sie aber unzuverlässiger sind, habe ich sie nicht berücksichtigt. Die Wanderungsgeschwindigkeiten beziehen sich auf Siemenseinheiten und 25° C. Als Verhältnis I ist das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten zwei- und einwertiger Ionen von gleicher Atomzahl, als Verhältnis II das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der zweiwertigen Ionen von der Atomzahl $n-1$ und der einwertigen Ionen von der Atomzahl n bezeichnet. Für die Rechnung der Verhältnisse wurden die gefundenen (nicht die ausgeglichenen) Mittelwerte benützt.

Zahl der Atome im einwertigen Ion	Zahl der Beobachtungen	Wanderungsgeschwindigkeit				Verhältnis	
		Mittelwert	Größter Wert	Kleinster Wert	Ausgeglichener Wert	I	II
10	2	32·6	34·3	30·8	33	1·80	—
11	8	31·8	33·5	28·4	32	—	1·85
13	3	31·2	31·9	30·7	31	1·79	1·79
14	5	30·3	31·2	29·4	30	1·91	1·85
15	1	32·2	—	—	30	1·64	1·80
16	6	29·3	30·1	27·5	29	1·77	1·80
17	5	29·6	30·0	28·8	29	—	1·75
18	7	28·2	31·5	26·6	28	1·78	—
19	1	27·4	—	—	28	—	1·84
20	1	27·1	—	—	27	—	—
22	1	24·6	—	—	25	—	1·95
28	1	24·3	—	—	24	—	—
37	1	23·9	—	—	23	—	1·66
40	2	22·9	23·0	22·8	23	—	—

Der Mittelwert des Verhältnisses I ist 1·78, der des Verhältnisses II 1·81. Die Wanderungsgeschwindigkeit eines zweiwertigen Ions ist also etwas weniger als doppelt so groß als die des einwertigen Ions von gleicher Atomzahl oder auch als die des zur gleichen Säure gehörigen einwertigen Ions.

Auch bei anorganischen Säuren findet sich angenähert dasselbe Verhältnis. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Ions $H\bar{\bar{P}}O_4$ ist 55·0, des Ions $H_2\bar{P}O_4$ 33·5 (Verhältnis 1·64). Ferner hat man $H\bar{\bar{As}}O_4$ 54·6, $H_2\bar{As}O_4$ 31·7 (Verhältnis 1·72).

Diese Erscheinung lässt sich in folgender Weise deuten:

Die Wanderung der Ionen in einem elektrischen Felde kann als eine unter großem Reibungswiderstand stattfindende Bewegung betrachtet werden. Die Geschwindigkeit einer solchen Bewegung ist proportional der Kraft und verkehrt proportional dem Widerstande.[1] Bei gegebenem Potentialgefälle hängt die Wanderungsgeschwindigkeit einwertiger Ionen nur vom Widerstande ab. Da einwertige Ionen von gleicher Atomzahl annähernd gleiche Wanderungsgeschwindigkeit haben, erfahren sie annähernd gleichen Widerstand; der Widerstand ist von der Zahl der Atome, dagegen nur in geringem Maße von ihrer Natur und Anordnung abhängig.

Man kann nun die Annahme machen, dass der Widerstand, den die Bewegung der Ionen erfährt, *von ihrer Ladung unabhängig ist*. Dann werden ein- und mehrwertige Ionen von gleicher Atomzahl denselben Widerstand erfahren. Die treibende Kraft ist aber bei gleichem elektrischen Felde proportional der elektrischen Ladung der Ionen. Daher erfahren zweiwertige Ionen einen doppelt so großen Antrieb als einwertige Ionen und allgemein n-wertige einen n-mal so großen Antrieb als einwertige. Daraus folgt dann, dass die Wanderungsgeschwindigkeit n-wertiger Ionen n-mal so groß ist als die Wanderungsgeschwindigkeit einwertiger Ionen *von gleicher Atomzahl*.

Das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeit n-wertiger Ionen zur Wanderungsgeschwindigkeit einwertiger Ionen, welche zur selben Säure gehören, muss noch etwas größer sein. Denn

[1] Nernst, Theoretische Chemie, 2. Aufl., S. 14 (Stuttgart, Enke).

die Wanderungsgeschwindigkeit des aus dem *n*-wertigen Ion durch Wasserstoffaufnahme entstehenden einwertigen Ions ist infolge der Vermehrung der Atomzahl kleiner als die Wanderungsgeschwindigkeit jenes einwertigen Ions, welches die gleiche Atomzahl hat wie das *n*-wertige. Dementsprechend ist auch das Verhältnis I kleiner gefunden worden als das Verhältnis II.

Die Beobachtungen an zweiwertigen Ionen entsprechen dieser theoretischen Betrachtung nicht ganz, da das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen von gleicher Atomzahl etwas kleiner ist als zwei. Es ist daher die Annahme ungenau, dass die elektrische Ladung auf den Widerstand keinen Einfluss hat. Vielmehr wird der Widerstand mit steigender Ladung größer. Man kann sich vorstellen, dass infolge der Abstoßung gleichnamiger Ladungen das Volum des Ions und hiedurch auch der Reibungswiderstand bei gleicher Atomzahl umso größer wird, je mehr Ladungen aufgenommen werden. In roher Annäherung kann man immerhin annehmen, dass die Wanderungsgeschwindigkeit zweiwertiger Ionen doppelt so groß ist als die der zugehörigen einwertigen Ionen.

Inwieweit sich mehrwertige Ionen der gegebenen Betrachtung anschließen, lehrt folgende aus den Zahlen von Bredig zusammengestellte Tabelle:

Atomzahl des Ions	Wanderungsgeschwindigkeit (S. E.) des Anions von der Wertigkeit					
	1	2	3	4	5	6
15	32·2	52·7	72·0	—	—	—
17	29·6	51[1]	70·0	82·6	—	—
18	28·2	50·3	68·0	—	—	—
19	27·4	50[1]	—	80·5	—	—
20	27·1	49[1]	72·6	—	—	—
21	26[1]	48·0	—	—	89·2	—
24	25[1]	46·0	—	—	—	(88)

Diese Zahlen entsprechen wieder der theoretischen Betrachtung insoferne, als bei gleicher Atomzahl die Wanderungs-

[1] Geschätzt.

geschwindigkeit mit der Wertigkeit des Ions ansteigt. Aber das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten ist kleiner als das der Ladungen. Man findet im Mittel für das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten zwischen drei- und zweiwertigen Ionen 1·39 statt 1·5, für vier- und zweiwertige 1·61 statt 2, für fünf- und zweiwertige 1·86 statt 2·5 (für sechs- und zweiwertige 1·91 statt 3). Vergleicht man die Wanderungsgeschwindigkeiten der mehrwertigen Ionen mit denen der einwertigen Ionen von gleicher Atomzahl, so findet man die Verhältnisse 1·78, 2·42, 2·86, 3·43 (3·52) statt 2, 3, 4, 5 (6). Die Abweichung von der Proportionalität zwischen Wanderungsgeschwindigkeit und Wertigkeit ist umso größer, je größer die Wertigkeit des Ions ist. Das steht in gutem Einklang mit der Vermuthung, dass bei Vermehrung der Ladungen das Volum der Ionen wächst.

Noch stärker verwischt als bei den Ionen organischer Säuren ist der Einfluss der Wertigkeit bei den Wanderungsgeschwindigkeiten der Eisencyanionen. Das dreiwertige Ferricyan hat die Wanderungsgeschwindigkeit 89·6, das vierwertige Ferrocyan 90·3.

Es besteht also ein Einfluss der Ladung auf den Reibungswiderstand, der die unter der Annahme der Unabhängigkeit des Widerstandes von der Ladung abgeleitete Beziehung zwar nicht völlig verdeckt, aber doch erheblich abändert. Immerhin wird man die hier gegebenen Darlegungen zur Schätzung der Wanderungsgeschwindigkeit mehrwertiger Ionen von großer Atomzahl benützen können.

V. Berechnung der Constanten der zweiten Dissociationsstufe für symmetrische zweibasische Säuren.

Die Berechnung der Constanten der zweiten Dissociationsstufe ist möglich unter Benützung der Gleichgewichtsbedingungen für die beiden Dissociationsstufen [Gleichung 1) und 2)], ferner der Gleichung für die moleculare Leitfähigkeit symmetrischer zweibasischer Säuren [3)]. Letzterer Gleichung gibt man zweckmäßig die Form

$$\mu = g_1 \mu_\infty + 2 g_2 (l_K + l_{2A}), \qquad \ldots 4)$$

wo $\mu\infty = l_K + l_{1A}$ die nach den Regeln für einbasische Säuren berechnete Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ist.

Diese drei Gleichungen reichen zur Berechnung von s aus, wenn alle darin vorkommenden Größen mit Ausnahme von g_1, g_2 und s bekannt sind. Es müssen also folgende Zahlenwerte bekannt sein:

1. Die experimentell bestimmte Verdünnung der Lösung (v).

2. Die experimentell bestimmte moleculare Leitfähigkeit (μ).

3. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions (l_K). Sie beträgt nach Bredig bei 25°, auf Siemenseinheiten bezogen, 325. Bei Benützung des Ohm als Widerstandseinheit ist sie daher mit 346 anzusetzen.

4. Die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, welche der Säure zukommen würde, wenn sie einbasisch wäre ($\mu\infty$). Diese Zahl kann für 25° C. nach den Angaben von Ostwald aus der Atomzahl geschätzt werden.

5. Die Wanderungsgeschwindigkeit der zweiwertigen Ionen (l_{2A}). Diese kann für 25° C. auf Grund der im vorigen Abschnitte gegebenen Tabelle aus der Atomzahl geschätzt werden.

6. Die Constante der ersten Dissociationsstufe (k). Diese Constante ergibt sich aus den Leitfähigkeitsmessungen bei jenen Verdünnungen, bei denen die zweite Dissociationsstufe noch nicht merkbar ist. Bei jenen Säuren, wo die zweibasische Dissociation schon in den größten der Messung zugänglichen Concentrationen merklich ist, kann man vielleicht bisweilen die Constante der ersten Dissociationsstufe nach den Gesetzmäßigkeiten schätzen, welche die Abhängigkeit der Affinitätsconstanten von der Zusammensetzung der Säure angeben.[1]

Die Rechnung der Constanten der zweiten Dissociationsstufe ist natürlich nur möglich, wenn die zweite Dissociationsstufe innerhalb des für Leitfähigkeitsmessungeen brauchbaren Verdünnungsbereiches bereits erheblich hervortritt.

[1] Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 170, 241, 369 (1889); Wegscheider, Über den Einfluss der Constitution auf die Affinitätsconstanten organischer Säuren. Monatshefte für Chemie, *23*, 303 (1902).



Aus den Gleichungen 1) und 4) ergibt sich:

$$g_2 = \frac{1}{8(l_K+l_{2A})(l_K+l_{2A}-\mu\infty)} \{[2(l_K+l_{2A})-\mu\infty](2\mu+kv\mu\infty)$$
$$-\sqrt{[2(l_K+l_{2A})-\mu\infty]^2(2\mu+kv\mu\infty)^2-16(l_K+l_{2A})(l_K+l_{2A}-\mu\infty)[\mu^2-kv\mu\infty(\mu\infty-\mu)]}.\} \quad \ldots 5)$$

Für die weitere Besprechung dieser Gleichung soll gesetzt werden:

$$A = 8(l_K+l_{2A})(l_K+l_{2A}-\mu\infty),$$
$$B = [2(l_K+l_{2A})-\mu\infty](2\mu+kv\mu\infty),$$
$$C = \mu^2-kv\mu\infty(\mu\infty-\mu).$$

Dann ist $g_2 = \frac{1}{A}(B-\sqrt{B^2-2AC})$. Diese Gleichung ist für Zahlenrechnungen sehr unbequem, da $2AC$ gegen B^2 klein ist. Man überzeugt sich leicht, dass der eine Factor von B^2, nämlich $[2l_K+l_{2A})-\mu\infty]^2$ von der gleichen Größenordnung ist wie $2A$, da $l_{2A}-l_{1A}$ rund 20 ist; vernachlässigt man l_{1A} und l_{2A} neben l_K, so erhält man einerseits l_K^2, anderseits $16l_K(l_{2A}-l_{1A})$. $(2\mu+kv\mu\infty)^2$ ist aber unter allen Umständen viel größer als C; im äußersten Falle ist μ ungefähr gleich $2\mu\infty$, wodurch $(2\mu+kv\mu\infty)^2$ in $\mu^2\infty(4+kv)^2$, dagegen C in $\mu^2\infty(1+kv)$ übergeht. Der Fall, dass μ sehr klein ist, kommt praktisch nicht in Betracht. Daher wird g_2 als Differenz zweier großer und nahezu gleicher Zahlen gefunden. Die Rechnung muss demgemäß mit vielen Stellen geführt werden; fünfstellige Logarithmen sind unbedingt erforderlich, in manchen Fällen kaum ausreichend.

Daher ist es zweckmäßig, die Gleichung 5) trigonometrisch umzuformen. Bringt man sie auf die Form

$$g_2 = \frac{B}{A}\left(1 - \sqrt{1 - \frac{2AC}{B^2}}\right.$$

und setzt $\frac{2AC}{B^2} = \sin^2 \alpha$, so erhält man

$$g_2 = \frac{2B}{A} \sin^2 \frac{\alpha}{2} \cdot \qquad \ldots 6)$$

Diese Gleichung ist für genaue Rechnungen zu benützen. In fast allen Fällen reicht aber eine bequeme Näherungsformel aus, die man gewinnt, wenn man die Wurzel nach der Binomialreihe entwickelt. Bekanntlich ist

$$\sqrt{1-\delta} = 1 - \frac{\delta}{2} - \frac{\delta^2}{8} + \ldots$$

Da $\frac{2AC}{B^2}$ klein ist, kann man mit $\frac{\delta}{2}$ abbrechen. Man erhält so

$$g_2 = \frac{C}{B} = \frac{\mu^2 - kv\mu_\infty(\mu_\infty - \mu)}{[2(l_K + l_{2A}) - \mu_\infty](2\mu + kv\mu_\infty)} \cdot \qquad \ldots 7)$$

Bei Berücksichtigung von $\frac{\delta^2}{8}$ käme als zweites Glied $+\frac{C^2A}{2B^3}$ hinzu. Da man C und B immer ausrechnen muss, ist es wohl am zweckmäßigsten, unter allen Umständen zuerst nach Gleichung 7) zu rechnen. Hat man Zweifel, ob die Annäherung genügend ist, so mag man dann den Wert von $\frac{C^2A}{2B^3}$ roh ermitteln und dann im Bedarfsfalle nach Gleichung 6) rechnen.

Hat man g_2 nach Formel 5), 6) oder 7) errechnet, so findet man zunächst g_1 aus der Formel

$$g_1 = \frac{\mu - 2g_2(l_K + l_{2A})}{\mu_\infty}, \qquad \ldots 8)$$

die sich aus der Gleichung 4) ergibt.

Endlich lässt sich s aus der Gleichung 2) berechnen, indem man die Werte von g_1 und g_2 einführt.

Die in dieser Weise errechneten Werte werden durch die Fehler von μ und ebenso durch die Unsicherheit der in die Rechnung eintretenden Constanten stark beeinflusst. Aber eine annähernde Berechnung der s ist immerhin möglich, wenn die zweibasische Dissociation einigermaßen beträchtlich ist.

Handelt es sich bloß um die Bestimmung der Größenordnung, aber nicht um genaue Zahlenwerte von s, so kann man die Rechnung sehr vereinfachen, wenn man statt der Gleichung 4) eine andere, nur näherungsweise giltige zugrunde legt. Mit Rücksicht darauf, dass l_K viel größer ist als l_A und l_{2A}, kann man näherungsweise auch $l_K + l_{2A} = \mu\infty$ setzen. Dann wird $\mu = (g_1 + 2g_2)\mu\infty$ oder $g_1 + 2g_2 = \frac{\mu}{\mu\infty} = \alpha$, wo α nichts anderes ist als der Dissociationsgrad der Säure, berechnet unter der Voraussetzung, dass sie einbasisch sei. Dieses α kann größer als Eins sein, da es ja nicht der wirkliche Dissociationsgrad, sondern ein unter falschen Voraussetzungen berechneter ist. Der Sinn dieser Gleichung ist der, dass die moleculare Leitfähigkeit einer Säure in erster Annäherung proportional der aus einer Gramm-Molekel abgespaltenen Menge von Wasserstoffionen ist.

Eliminiert man g_1 und g_2 aus den Gleichungen 1) und 2) unter Zuziehung der Gleichung $g_1 + 2g_2 = \alpha$, so erhält man

$$s = \frac{\alpha[\alpha^2 - kv(1-\alpha)]}{kv^2(2-\alpha)} \qquad \ldots 9)$$

VI. Stufenweise Dissociation unsymmetrischer zweibasischer Säuren.

Auch für unsymmetrische zweibasische Säuren liegen Bestimmungen der Wasserstoffdissociation aus sauren Salzen vor. Diese Bestimmungen wurden von Noyes und von Smith nach den von Noyes gegebenen Formeln zur Berechnung der Constante der zweiten Dissociationsstufe verwertet. Hiebei wurde übersehen, dass die Formeln von Noyes nur für symmetrische zweibasische Säuren abgeleitet wurden. Indes

haben die erhaltenen Werte doch eine einfache Bedeutung, wie sich aus dem Folgenden ergibt.

Bei unsymmetrischen zweibasischen Säuren ist die Existenz zweier isomerer einwertiger Ionen zu berücksichtigen. Bezeichnet man diese mit $\bar{S}H$ und $\bar{S}H_1$, so hat man die Gleichgewichte

$$SH_2 \rightleftarrows \bar{S}H + \overset{+}{H}, \qquad \bar{S}H \rightleftarrows \bar{\bar{S}} + \overset{+}{H},$$
$$SH_2 \rightleftarrows \bar{S}H_1 + \overset{+}{H}, \qquad \bar{S}H_1 \rightleftarrows \bar{\bar{S}} + \overset{+}{H}.$$

Bezeichnet man die Constanten der beiden ersten Dissociationsstufen mit k' und k'', die der beiden zweiten Dissociationsstufen mit s' und s'', wo die Constanten mit zwei Strichen sich auf die einwertigen Ionen mit dem Index Eins beziehen, so hat man die Gleichgewichtsbedingungen

$$\left.\begin{aligned} k' &= \frac{g_1'(g_1'+g_1''+2g_2)}{(1-g_1'-g_1''-g_2)v} \\ k'' &= \frac{g_1''(g_1'+g_1''+2g_2)}{(1-g_1'-g_1''-g_2)v} \end{aligned}\right\} \qquad \ldots 10)$$

$$\left.\begin{aligned} s' &= \frac{g_2(g_1'+g_1''+2g_2)}{g_1'v} \\ s'' &= \frac{g_2(g_1'+g_1''+2g_2)}{g_1''v} \end{aligned}\right\} \qquad \ldots 11)$$

g_1' und g_1'' sind die aus einer Gramm-Molekel der Säure entstehenden Mengen der beiden einwertigen Ionen, g_2 die Menge des zweiwertigen Ions.

Die vier Gleichgewichtsconstanten sind nicht voneinander unabhängig. Man hat die Beziehung

$$k's' = k''s'' \qquad \ldots 12)$$

oder

$$\frac{k'}{k''} = \frac{s''}{s'} = \frac{g_1'}{g_1''}. \qquad \ldots 13)$$

Hiebei ist zu beachten, dass sich bei einer Säure $H{-}A{-}B{-}H$ k' und s'' auf die Dissociationen an derselben sauren Gruppe beziehen. Es sei k' die Constante für die Bildung

der Ionen $\bar{A}$—BH, also für die erste Dissociationsstufe an A. Dann ist s' die Constante für die Dissociation dieser selben Ionen unter Bildung von $\bar{A}$—$\bar{B}$, also für die zweite Dissociationsstufe an B. Daher bezieht sich s'' auf die zweite Dissociationsstufe an A. Die Gleichung 13) sagt also, dass in einer zweibasischen Säure jene saure Gruppe, welche für die erste Dissociationsstufe die größere Constante hat, auch für die zweite Dissociationsstufe die größere Constante besitzt.

Setzt man $g_1'+g_1''=g_1$, wo g_1 die Gesammtmenge der einwertigen Anionen bedeutet, so erhält man durch Addition der Gleichungen 10)

$$k = k'+k'' = \frac{g_1(g_1+2g_2)}{(1-g_1-g_2)v}. \qquad \ldots 14)$$

Während k' und k'' die Constanten der einzelnen sauren Gruppen für die erste Dissociationsstufe bedeuten, ist k die Gesammtconstante der Säure für die erste Dissociationsstufe. Dass letztere Constante gleich der Summe der Dissociationsconstanten der beiden sauren Gruppen ist, habe ich bereits früher,[1] allerdings unter Vernachlässigung der zweiten Dissociationsstufe, abgeleitet.

Erhebt man die Gleichungen 11) zur Potenz —1 und addiert sie dann, so erhält man

$$\frac{1}{s} = \frac{1}{s'} + \frac{1}{s''} = \frac{g_1 v}{g_2(g_1+2g_2)} \qquad \ldots 15)$$

oder

$$s = \frac{s's''}{s'+s''} = \frac{g_2(g_1+2g_2)}{g_1 v}. \qquad \ldots 16)$$

Die Formel 16) lehrt, dass das durch die Gleichung 15) definierte s jene Constante der zweiten Dissociationsstufe ist, die man erhält, wenn man bei einer unsymmetrischen zweibasischen Säure nach der für symmetrische Säuren giltigen Formel rechnet. Dieses s reicht in Verbindung mit k zur Beschreibung der elektrolytischen Dissociation einer zweibasischen Säure aus, solange es nur auf die Gesammtmenge

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 153 (1895).

der einwertigen Ionen und nicht auf die Mengen der einzelnen isomeren Ionen ankommt. Man kann daher s auch bei unsymmetrischen Säuren als die Constante der zweiten Dissociationsstufe schlechtweg bezeichnen.

s steht zu den Constanten der einzelnen sauren Gruppen in einer verwickelteren Beziehung als k. Der reciproke Wert der Constante der zweiten Dissociationsstufe ist gleich der Summe der reciproken Werte der den einzelnen sauren Gruppen zukommenden Constanten für die zweite Dissociationsstufe.

Dieses s (bei Noyes mit c bezeichnet) wurde von Noyes und von Smith bei unsymmetrischen zweibasischen Säuren ausgerechnet. Man sieht das leicht, wenn man die von Noyes gegebene Ableitung[1] für unsymmetrische Säuren durchführt.

Wenn man die Gesammtconcentration der einwertigen Ionen wie bei Noyes mit HA bezeichnet $\left(HA = \frac{g_1'+g_1''}{v}\right)$, so gelten die Gleichungen 2), 3) und 4) von Noyes auch für unsymmetrische Säuren. Statt der Gleichung 1) von Noyes ist die im vorstehenden gegebene Gleichung 15) zu benützen, welche in der Schreibweise von Noyes lautet $\frac{1}{s'}+\frac{1}{s''} = \frac{HA}{H\times A}$. Setzt man nun $\frac{1}{c} = \frac{1}{s'}+\frac{1}{s''}$, so folgt $c.HA = H\times A$, also eine Gleichung von der Form der Gleichung 1) von Noyes, in welcher c mit dem s meiner Gleichung 15) identisch ist. Man hat also auch für unsymmetrische Säuren dieselben vier Gleichungen wie bei Noyes und kann aus ihnen wieder die Formeln 7) und 9) von Noyes ableiten.

Aus den Beobachtungen über die Leitfähigkeit freier unsymmetrischer zweibasischer Säuren kann man s in folgender Weise berechnen.

Einen Ausdruck für die moleculare Leitfähigkeit unsymmetrischer zweibasischer Säuren kann man in ähnlicher Weise gewinnen, wie es im Abschnitt II für symmetrische zweibasische Säuren geschehen ist. Man erhält

$$\mu = (g_1'+g_1''+2g_2)\,l_K+g_1'\,l_{1A}'+g_1''\,l_{1A}''+2g_2\,l_{2A}.$$

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *11*, 496 (1893).

l'_{1A} und l''_{1A} bedeuten die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden isomeren einwertigen Ionen. Da isomere Säureionen sehr annähernd gleich schnell wandern, kann man setzen $l'_{1A} = l''_{1A} = l_{1A}$. Führt man außerdem $g'_1 + g''_1 = g_1$ ein, so erhält man

$$\mu = (g_1 + 2g_2) l_K + g_1 l_{1A} + 2 g_2 l_{2A}. \qquad \ldots 17)$$

Die Gleichungen 14), 16) und 17) haben dieselbe Form wie die Gleichungen 1), 2) und 3). Man kann daher auch bei unsymmetrischen Säuren g_2 nach den Formeln 5), 6) oder 7), g_1 nach Formel 8) und s aus Formel 16) oder 9) berechnen.

Zur Ermittlung von s' und s'' verhilft folgende Überlegung: Setzt man $\frac{k'}{k''} = b$, so folgt aus den Gleichungen 13) und 15)

$$\left.\begin{aligned} s' &= \frac{1+b}{b} s \\ s'' &= (1+b) s \end{aligned}\right\} \qquad \ldots 18)$$

Der Wert von b lässt sich in vielen Fällen schätzen. Wie ich gezeigt habe,[1] steht in der Regel die Summe der Affinitätsconstanten der beiden, zur unsymmetrischen Säure gehörigen isomeren Estersäuren zur Affinitätsconstante der Säure in einem von der Natur der Säure annähernd unabhängigen Verhältnis. Diese Erscheinung bildet eine Bestätigung der Annahme, aus der sie theoretisch abgeleitet wurde, nämlich der Annahme, dass die negativierende Wirkung von alkyliertem Carboxyl als Substituent zur negativierenden Wirkung des freien Carboxyls in einem von der Natur der Säure annähernd unabhängigen Verhältnisse steht. Aus dieser Annahme folgte aber auch, dass die Affinitätsconstanten der beiden sauren Gruppen der zweibasischen Säure in demselben Verhältnisse zueinander stehen wie die Affinitätsconstanten der Estersäuren.[2] Man kann also annähernd auch setzen $b = \frac{K_\alpha}{K_\beta}$, wo K_α und K_β die Affinitätsconstanten der beiden isomeren Estersäuren sind.

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 153 (1895); siehe auch die Abhandlung: »Über die Leitfähigkeit einiger Säuren und Estersäuren«, Monatshefte für Chemie, *23*, 346 (1902).

[2] Monatshefte für Chemie, *16*, 155 (1895).

Ein zweiter Weg zur Schätzung von b ist der folgende: Wie ich gezeigt habe,[1] lässt sich in vielen Fällen die Affinitätsconstante einer zweibasischen Säure als Summe der Affinitätsconstanten der beiden sauren Gruppen berechnen, und zwar unter Benützung des Satzes von Ostwald, dass der Einfluss der Substituenten auf die Affinitätsconstanten durch Factoren ausgedrückt werden kann. Diese Rechenweise führt direct zu den Affinitätsconstanten der einzelnen sauren Gruppen und daher auch zum Verhältnisse $b = \frac{k'}{k''}$.

Für die Anwendung der Formeln 18) ist es gleichgiltig, ob s aus der Leitfähigkeit der freien Säure oder aus der Wasserstoffionenconcentration in Lösungen der sauren Salze abgeleitet wurde.

Für symmetrische Säuren ist $b = 1$. In diesem Falle gehen die Gleichungen 18) über in

$$s' = s'' = 2s. \qquad \ldots 19)$$

Diese Formel ist bei der Erörterung des Einflusses der Constitution auf die Constanten der zweiten Dissociationsstufe zu berücksichtigen.

Wenn b viel größer ist als Eins, oder mit anderen Worten, wenn die beiden sauren Gruppen sehr verschieden stark sind, so wird s' nahezu gleich s, während s'' sehr viel größer ist. Nichtsdestoweniger wird die Größe der zweibasischen Dissociation durch s bestimmt. Diese Erscheinung klärt sich durch die Bemerkung auf, dass in diesem Falle die Concentration jener einwertigen Ionen, deren weitere Dissociation durch s'' bestimmt wird, klein ist gegenüber der Concentration jener Ionen, auf die sich s' bezieht.

VII. Berechnung der Ionenconcentrationen aus den Dissociationsconstanten bei zweibasischen Säuren.

Sind die Constanten beider Dissociationsstufen bekannt, so kann man die Ionenconcentrationen für beliebige Verdünnungen

---

[1] »Über den Einfluss der Constitution auf die Affinitätsconstanten organischer Säuren«, Monatshefte für Chemie, *23*, 303 (190?).

berechnen. Die ziemlich umständliche Berechnung von g_1 und g_2 ist für symmetrische und unsymmetrische Säuren in gleicher Weise durchzuführen. Hat man g_1 berechnet, so kann man bei unsymmetrischen Säuren g_1' und g_2'' ohne Schwierigkeit nach Gleichung 13) erhalten, wenn das Verhältnis $\frac{k'}{k''}$ bekannt ist.

Man kann in folgender Weise verfahren: Die Gleichung 1), beziehungsweise 14) liefert

$$g_2 = \frac{kv - kvg_1 - g_1^2}{kv + 2g_1}. \qquad \ldots 20)$$

Führt man diesen Wert von g_2 in die Gleichung 2), beziehungsweise 16) ein, so erhält man nach gehörigem Ordnen die Gleichung dritten Grades:

$$g_1^3 + \left(kv - \frac{2k}{k-4s}\right) g_1^2 - \frac{k^2 v(3+sv)}{k-4s} g_1 + \frac{2k^2 v}{k-4s} = 0. \qquad \ldots 21)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann man die Werte von g_1 bei verschiedenen Verdünnungen berechnen. Die Newton'sche Näherungsrechnung führt rasch zu genügend genauen Werten zumal es nicht schwierig ist, g_1 annähernd zu schätzen. Sind auf diese Weise die Werte von g_1 ermittelt, so kann man nach Formel 20) die g_2 ausrechnen, bei unsymmetrischen Säuren nach Formel 13) auch g_1' und g_1''.

Sind g_1 und g_2 bekannt, so kann man endlich mit Hilfe der Formeln 3) oder 17) die molecularen Leitfähigkeiten berechnen.

VIII. Zahlenwerte der Constanten der zweiten Dissociationsstufe.

Ich habe die meisten vorliegenden Messungen an zweibasischen Säuren berechnet, soweit sie für diesen Zweck brauchbar waren; dazu ist nöthig, dass die Messungen sich sowohl auf Verdünnungen erstrecken, in denen die zweibasische Dissociation noch als unmerklich betrachtet werden kann, als auch auf solche, in denen sie bereits sehr erheblich ist. Ferner habe ich einige dreibasische Säuren berechnet; ebenso, wie man bei zweibasischen Säuren annehmen darf,

dass die zweite Dissociationsstufe vernachlässigt werden kann, so lange der Dissociationsgrad der ersten Stufe erheblich unter 0·5 bleibt, darf man auch voraussetzen, dass die dritte Dissociationsstufe außer Betracht bleiben darf, so lange nur ein mäßiger Bruchtheil der dreibasischen Säure in zweiwertige Ionen übergegangen ist.

Die Abhandlungen, denen die benützten Messungen entnommen sind, sind im folgenden durch römische Ziffern bezeichnet, welche folgende Bedeutung haben:

I. Ostwald, Zeitschrift für physik. Chemie, *3* (1889);
II. Bethmann, ebendort, *5* (1890);
III. Walden, ebendort, *8* (1891);
IV. Walden, ebendort, *10* (1892);
V. Lovén, ebendort, *13* (1894);
VI. Smith, ebendort, *25* (1898);
VII. Wegscheider, Über die Leitfähigkeit einiger Säuren und Estersäuren. Monatshefte für Chemie, *23* (1902).

Neben die römische Ziffer ist die Seitenzahl gesetzt.

Die von der Widerstandseinheit abhängigen Zahlen beziehen sich bei meinen Messungen auf Ohm, bei den übrigen auf Siemenseinheiten.

Für die k und μ_∞ sind die von den Autoren gewählten Werte beibehalten; dass es richtiger wäre, die k etwas kleiner zu nehmen, wird später dargelegt werden.

Für l_{2A} wurden zum Theile die von Bredig angegebenen Werte benützt, wo dies möglich war; für die Mehrzahl der Säuren musste l_{2A} gemäss Abschnitt IV dieser Abhandlung aus der Atomzahl geschätzt werden. Letzteres geschah in allen Fällen, wo nicht das Gegentheil ausdrücklich angegeben ist.

Wo nichts anderes bemerkt ist, wurde g_2 nach der trigonometrischen Formel 6) berechnet. Da ich mir die Frage nach der zweckmäßigsten Art der Rechnung nicht rechtzeitig vorgelegt hatte, wurden nur wenige Beobachtungen nach der Näherungsformel 7), dagegen eine erhebliche Anzahl nach 5) berechnet.

Die s zeigen gewöhnlich einen mit der Verdünnung ansteigenden Gang. Aus später zu erörternden Gründen sind in solchen Fällen die höchsten Werte als die richtigsten anzunehmen.

Diglykolsäure. I, 186. $k = 0\cdot0011$, $\mu\infty = 356$, $l_{2A} = 56$.[1]

v	μ	g_2 [2]	g_1	$10^6 s$
512	189·0	0·0096	0·510	19
1024	239·6	0·030	0·608	32
2048	293·3	0·064	0·688	37

$10^6 s = 37$.

Thiodiglykolsäure. I, 187. $k = 0\cdot00048$, $\mu\infty = 358$, $l_{2A} = 56$.[1]

v	μ	g_2 [2]	g_1	$10^6 s$
256	108·6	0·0079	0·287	33
512	145·0	0·0150	0·373	32
1024	190·0	0·0307	0·465	34
2048	243·6	0·0565	0 560	33

$10^6 s = 33$ (Mittelwert).

Für diese Säure liegt auch eine Messung von Lovén (V, 551) vor. Aus $v = 1024$, $\alpha = 0\cdot511$ berechnet sich nach Formel 9) $10^6 s = 10\cdot5$. Ich glaube, dass diese Zahl wegen der Beschaffenheit des von Lovén verwendeten Wassers falsch ist. Denn die von Lovén ermittelten k-Werte haben eine unverkennbare Neigung, mit steigender Verdünnung zu sinken.

Dithiodiglykolsäure. I, 188. $k = 0\cdot00065$, $\mu\infty = 358$, $l_{2A} = 55$.

v	μ	g_2 [2]	g_1	$10^6 s$
128	92·9	0·0085	0·241	(71)
256	125·5	0·0153	0·318	(66)
512	164·9	0·0233	0·411	51
1024	215·6	0·0469	0·503	54
2048	272·9	0·0831	0·586	52

$10^6 s = 52$ (Mittel der drei letzteren Werte).

Sulfodiessigsäure. V, 557. $k = 0\cdot013$, $\mu\infty = 358$, $_{2A} = 53$.

---

[1] Von Bredig angegeben.

[2] Nach Formel 5) berechnet.

v	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
128	264	0·0307	0·6725	(262)
256	328	0·0981	0·7090	489
512	382	0·1628	0·7232	461
1024	434	0·2464	0·6920	(412)

$10^6 s = 475.$

α-Sulfodipropionsäure. V, 558. $k = 0·0101$,[1] $\mu\infty = 355$, $l_{2A} = 48$.

v	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
128	249·0	0·0358	0·6263	(311)
256	304·0	0·0767	0·6952	366
512	355·7	0·1288	0·7313	340
1024	419·4	0·2347	0·6882	386

$10^6 s = 364.$

α-Sulfopropionessigsäure. V, 559. $k = 0·0123$,[2] $\mu\infty = 356$, $l_{2A} = 50$.

v	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
128	265·6	0·0464	0·6483	(414)
256	321·3	0·0929	0·7068	459
512	376	0·1585	0·7223	445
1024	431	0·2487	0·6869	(419)

$10^6 s = 452.$

Die Säure ist unsymmetrisch. Für die Berechnung von s' und s'' liegen keine Anhaltspunkte vor.

Korksäure. II, 401. $k = 0·0000311$, $\mu\infty = 351$, $l_{2A} = 46$.

v	μ	g_2[3]	g_1	$10^6 s$
1379·84	67·30	0·0044	0·1825	3·3

Nach Bethmann wird die zweibasische Dissociation schon oberhalb $v = 345$ merklich. Dagegen ist nach der Messung von Ostwald (I, 283) für $v = 1024$, sowie der von Smith (VI, 196)

[1] Lovén gibt 0·0103. Seine Zahlen sind aber dem obigen Werte günstiger.

[2] Lovén gibt 0·0124.

[3] Mit Formel 7) berechnet.

für $v = 1405$ die zweibasische Dissociation nicht merklich. Trotzdem ist der obige Wert von $10^6 s$ nicht unwahrscheinlich, da er dem von Smith durch Zuckerinversion gefundenen (2·5) nahe kommt.

Azelainsäure. II, 401. $k = 0 \cdot 0000296$, $\mu_\infty = 350$, $l_{2A} = 44$.

v	μ	g_2 [1]	g_1	$10^6 s$
673·28	46·90	0·0022	0·1294	3·4
1346·56	65·51	0·0057	0·1751	4·5

$10^6 s = 4 \cdot 5$.

VI, 197. $k = 0 \cdot 0000253$, $\mu_\infty = 350$, $l_{2A} = 44$.

v	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
545·6	39·55	0·0020	0·1088	3·8
1091	55·13	0·0041	0·1488	4·0

$10^6 s = 4 \cdot 0$.

Als Mittel der beiden voneinander unabhängigen Beobachtungen kann man $10^6 s = 4 \cdot 3$ annehmen.

Malonsäure. I, 282. $k = 0 \cdot 00158$, $\mu_\infty = 358$, $l_{2A} = 60$.[2]

v	μ	g_2 [3]	g_1	$10^6 s$
1024	253·2	0·0077	0·691	7·7
2048	294·5	0·0184	0·783	9·4

$10^6 s = 9 \cdot 4$.

II, 402. $k = 0 \cdot 00171$, $\mu_\infty = 358$, $l_{2A} = 60$.[2]

v	μ	g_2 [3]	g_1	$10^6 s$
745·6	239·0	0·0072	0·652	9·9
1491·2	281·7	0·0159	0·753	11·1

$10^6 s = 11 \cdot 1$.

Im Mittel könnte man $10^6 s = 10$ setzen. Dieser Wert ist aber trotz der ausreichenden Übereinstimmung der beiden Versuchsreihen unwahrscheinlich, und zwar aus zwei Gründen.

---

[1] Mit Formel 7) berechnet.

[2] Es wurde übersehen, den von Bredig angegebenen Wert 62 zu benützen. 60 ist geschätzt.

[3] Nach Formel 5) berechnet.

Die Messung von Walden (III, 448) zeigt bei $v = 1024$ die zweibasische Dissociation nicht deutlich. Wichtiger als dieser Grund ist der, dass zwei Beobachter nach der Inversionsmethode viel kleinere und untereinander ebenfalls leidlich stimmende Constanten erhalten haben. Aus dem Versuche von Trevor ergab sich $10^6 s = 0 \cdot 64$; Smith fand $1 \cdot 0$.

Benzalmalonsäure. I, 369. $k = 0 \cdot 00408$, $\mu\infty = 353$, $l_{2A} = 50$.

v	μ	g_2[1]	g_1	$10^6 s$
2048	321·1	0·0064	0·896	3·15

Dibenzylmalonsäure. III, 452. $k = 0 \cdot 041$, $\mu\infty = 350$, $l_{2A} = 40$.

v	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
512	337	0·0059	0·9504	11·7
1024	349	0·0183	0·9588	18·6

$10^6 s = 19$.

Chlormalonsäure. III, 452. $k = 0 \cdot 04$, $\mu\infty = 358$, $l_{2A} = 62$.

v	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
256	340	0·0275	0·8902	114
512	374	0·0766	0·8790	176
1024	411	0·1470	0·8302	194

$10^6 s = 194$.

Äpfelsäure. I, 370. $k = 0 \cdot 000395$, $\mu\infty = 356$, $l_{2A} = 56$.[2]

v	μ	g_2[1]	g_1	$10^6 s$
1024	166·6	0·0025	0·463	2·5
2048	213·0	0·0146	0·567	7·5

$10^6 s = 7 \cdot 5$.

Die Äpfelsäure ist eine unsymmetrische Säure. Aus den Factoren für Hydroxyl in α- und β-Stellung berechnet sich $\frac{k'}{k''} = 3 \cdot 64$. k' bezieht sich hier und im folgenden immer

[1] Nach Formel 5) berechnet.

[2] Geschätzt. Bredig hat 57·6.

auf die Dissociation am stärkeren Carboxyl. Daraus folgt $10^6 s' = 9 \cdot 5$, $10^6 s'' = 35$.

Äpfelsäure, inactive. I, 371. $k = 0 \cdot 000399$, $\mu\infty = 356$, $l_{2A} = 56$.

v	μ	g_2 [1]	g_1	$10^6 s$
2048	212·2	0·0109	0·573	5·5

Mit $\frac{k'}{k''} = 3 \cdot 64$ berechnet sich $10^6 s' = 7$, $10^6 s'' = 26$.

Rechtsweinsäure. I, 371. $k = 0 \cdot 00097$, $\mu\infty = 356$, $l_{2A} = 54$.[2]

v	μ	g_2 [1]	g_1	$10^6 s$
1024	236·0	0·0400	0·578	44·5
2048	291·1	0·0754	0·657	45·3

$10^6 s = 45$.

Linksweinsäure. I, 372. $k = 0 \cdot 00097$, $\mu\infty = 356$, $l_{2A} = 54$.

v	μ	g_2 [1]	g_1	$10^6 s$
1024	234·0	0·0351	0·583	38
2048	289·5	0·0714	0·661	42

$10^6 s = 42$.

Traubensäure. I, 372. $k = 0 \cdot 00097$, $\mu\infty = 356$, $l_{2A} = 54$.

v	μ	g_2 [1]	g_1	$10^6 s$
1024	232·1	0·0307	0·587	33
2048	288·0	0·0678	0·665	40

$10^6 s = 40$.

III, 465. $k = 0 \cdot 00097$, $\mu\infty = 357$, $l_{2A} = 57 \cdot 9$.[3]

v	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
512	183·4	0·0129	0·4860	27
1024	231·9	0·0282	0·5890	30

$10^6 s = 30$.

---

[1] Nach Formel 5) berechnet.

[2] Geschätzt. Nach Bredig ist $l_{2A} = 57 \cdot 9$.

[3] Von Bredig angegeben.

Aus theoretischen Gründen (wegen der größeren Annäherung an die Zahlen für die activen Weinsäuren) wird $10^6 s = 40$ zu bevorzugen sein.

Chlorbernsteinsäure. III, 478. $k = 0 \cdot 00284$, $\mu\infty = 356$, $l_{2A} = 57$.

v	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
1024	294	0·0337	0·7537	36

$\frac{k'}{k''} = 14 \cdot 5$ (aus den Factoren), $10^6 s' = 38$, $10^6 s'' = 560$.

Brombernsteinsäure. III, 479. $k = 0 \cdot 00278$, $\mu\infty = 356$, $l_{2A} = 56 \cdot 9$.[1]

v	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
512	245	0·0093	0·6683	19
1024	294	0·0362	0·7482	39

$10^6 s = 39$.

$\frac{k'}{k''} = 10 \cdot 4$ (aus den Factoren), $10^6 s' = 43$, $10^6 s'' = 440$.

Brombrenzweinsäure. III, 480. $k = 0 \cdot 00478$, $\mu\infty = 356$, $l_{2A} = 53$.

v	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
1024	322	0·0466	0·8056	51

Die Säure ist unsymmetrisch. Eine Berechnung von s' und s'' kann aber nicht ausgeführt werden. Die Ermittlung von $\frac{k'}{k''}$ aus den Factoren ist unzulässig, weil in diesem Falle auch k durch die Factoren nicht richtig berechnet werden kann.[2] Das Gleiche gilt für die nunmehr folgenden Äthylbrombernsteinsäuren.

β-Äthylbrombernsteinsäure. III, 481. $k = 0 \cdot 00541$, $\mu\infty = 355$, $l_{2A} = 50$.

v	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
1024	330	0·0577	0·8080	64

[1] Von Bredig angegeben.

[2] Wegscheider, Über den Einfluss der Constitution auf die Affinitätsconstanten organischer Säuren. Monatshefte für Chemie, *23*, 308 (1902).

α-Äthylbrombernsteinsäure. III, 481. $k = 0\cdot00423$, $\mu\infty = 355$, $l_{2A} = 50$.

v	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
1024	311	0·0341	0·8038	36

Maleïnsäure. I, 380. $k = 0\cdot0117$, $\mu\infty = 357$, $l_{2A} = 59\cdot6$.[1]

v	μ	g_2 [2]	g_1	$10^6 s$
2048	350	0·0165	0·945	8

Fumarsäure. I, 380. $k = 0\cdot00093$, $\mu\infty = 357$, $l_{2A} = 58\cdot9$.[1]

v	μ	g_2 [2]	g_1	$10^6 s$
1024	228·0	0·0249	0·585	26
2048	280·2	0·0518	0·673	29

$10^6 s = 29$.

Mesakonsäure. I, 382. $k = 0\cdot00079$, $\mu\infty = 355$, $l_{2A} = 55\cdot0$.[1]

v	μ	g_2 [2]	g_1	$10^6 s$
1534·2	235·4	0·0108	0·640	7·3
3068·4	279·1	0·0218	0·740	7·5

$10^6 s = 7\cdot5$.

III, 495. $k = 0\cdot000794$, $\mu\infty = 355$, $l_{2A} = 55\cdot0$.[1]

v	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
1024	211·2	0·0108	0·5719	10·9

Im Mittel mag $10^6 s = 9$ gesetzt werden. Eine Berechnung von s' und s'' ist nicht thunlich.

α-Oxykamphoronsäure (Kamphoransäure). I, 403. $k = 0\cdot0032$, $\mu\infty = 352$, $l_{2A} = 44$.

v	μ	g_2 [2]	g_1	$10^6 s$
2048	320·0	0·0251	0·857	13

Die Berechnung von s' und s'' ist nicht thunlich.

[1] Von Bredig angegeben.

[2] Nach Formel 5) berechnet.

α-Oxy-*i*-cinchomeronsäure. I, 390. $k = 0{\cdot}0167$, $\mu_\infty = 355$, $l_{2A} = 52$.

v	μ	g_2 [1]	g_1	$10^6 s$
2048	347	0·004	0·969	2

s' und s'' sind nicht berechenbar.

Papaverinsäure. I, 398. $k = 0{\cdot}009$, $\mu_\infty = 350$, $l_{2A} = 41$.

v	μ	g_2 [1]	g_1	$10^6 s$
512	305·0	0·0241	0·821	50
1024	338·7	0·0523	0·858	57
2048	377·5	0·1174	0·833	74

$10^6 s = 70$.

Aus den Affinitätsconstanten der Methylestersäuren folgt $\frac{k'}{k''} = 1{\cdot}564$, daher $10^6 s' = 100$, $10^6 s'' = 150$. Die Zahlen sind sehr unsicher, da sowohl $10^6 s$, als auch insbesondere die Constanten der Estersäuren unsicher sind.

3-Nitrophtalsäure. I, 377. $k = 0{\cdot}0122$, $\mu_\infty = 352$, $l_{2A} = 51$.[2]

v	μ	g_2 [1]	g_1	$10^6 s$
512	314	0·0133	0·864	27
1024	342	0·0363	0·894	38
2048	367	0·0693	0·895	39

$10^6 s = 40$.

VII, 321. $k = 0{\cdot}0131$, $\mu_\infty = 376$, $l_{2A} = 54$.

v	μ	g_2 [1]	g_1	$10^6 s$
514·5	338·2	0·0135	0·871	27
1039	357·0	0·0125	0·923	12

Die letzte Reihe ist offenbar mit einem erheblichen Versuchsfehler behaftet, da g_2 kleiner herauskommt als bei $v = 514{\cdot}5$. Es wurde für $v = 1039$ $\mu = 357$ gefunden, während

[1] Nach Formel 5) berechnet.

[2] Von Bredig angegeben.

die Ostwald'sche Messung für $v = 1024$ bei der Umrechnung auf Ohm 364 gibt. Es ist daher $10^6 s = 40$ beizubehalten.

Aus den Estersäuren erhält man $\frac{k'}{k''} = 7 \cdot 6$; die Factoren sind hier nicht anwendbar. Daraus folgt $10^6 s' = 45$, $10^6 s'' = 340$.

4-Nitrophtalsäure. VII, 323. $k = 0 \cdot 0077$, $\mu_\infty = 376$, $l_{2A} = 54$.

v	μ	g_2 [1]	g_1	$10^6 s$
256·2	278·8	0·0103	0·720	41
513·0	315·3	0·0103	0·817	(21)
1028	353·3	0·0370	0·861	39

$10^6 s = 40$ (Mittelwert).

$\frac{k'}{k''} = 1 \cdot 15$ (aus den Factoren). $10^6 s' = 75$, $10^6 s'' = 86$.

3,6-Dichlorphtalsäure. VII, 325. $k = 0 \cdot 034$,[2] $\mu_\infty = 377$, $l_{2A} = 55$.

v	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
102·1	314·4	0·0206	0·7903	212
* 128·3	327·7	0·0270	0·8118	224
204·4	351·8	0·0409	0·8462	220
* 256·9	361·8	0·0474	0·8588	205
409·3	394·5	0·0966	0·8410	290
* 514·5	405·4	0·1119	0·8376	276
819·6	432·4	0·1593	0·8080	271
*1031	444·7	0·1825	0·7916	259

$10^6 s = 280$.

Die Sterne bezeichnen Zahlen derselben Verdünnungsreihe (auch im folgenden, wo zwei Verdünnungsreihen vorlagen).

Uvitinsäure. II, 397. $k = 0 \cdot 0003$, $\mu_\infty = 353$, $l_{2A} = 50$.

v	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
965·4	158·8	0·0324	0·3810	39
1930·8	217·0	0·0768	0·4516	53

$10^6 s = 53$?

---

[1] Nach Formel 5) berechnet.

[2] Früher wurde 0·0345 angenommen.

Dieser Wert ist sehr unwahrscheinlich. Denn dann hätte die zweite Dissociationsstufe der Uvitinsäure eine höhere Constante als die erste der *m*-Toluylsäure ($10^4 K = 51$).

Oxyterephtalsäure. I, 377. $k = 0\cdot0025$, $\mu\infty = 355$, $l_{2A} = 51$.

v	μ	g_2 [1]	g_1	$10^6 s$
512	243·0	0·0220	0·638	46
1024	290·5	0·0437	0·726	48
2048	339·3	0·0879	0·770	53

Bei der Berechnung derselben Versuche mit der von mir angegebenen Constante $k = 0\cdot00269$ erhält man:

512	243·0	0·0111	0·661	22
1024	290·5	0·0345	0·745	37
2048	339·3	0·0811	0·784	48

Der Gang der Zahlen deutet darauf hin, dass der von mir gewählte *k*-Wert zu hoch ist. Man kann annehmen

$$10^6 s = 50.$$

VII, 333. $k = 0\cdot00269$, $\mu\infty = 377$, $l_{2A} = 54$.

v	μ	g_2 [1]	g_1	$10^6 s$
390·5	241·1	0·0117	0·615	31
*413·0	242·4	0·0063	0·629	(15)
781·8	291·0	0·0285	0·711	39
*826·8	292·3	0·0240	0·725	31

$$10^6 s = 40.$$

Die mit einem Stern bezeichnete Versuchsreihe ist offenbar mit einem Fehler behaftet. Ich setze vorläufig im Mittel

$$10^6 s = 45.$$

Für $\frac{k'}{k''}$ erhält man aus den Methylestersäuren 11·1, aus den Factoren 11·7, im Mittel 11·4. Damit wird $10^6 s' = 49$, $10^6 s'' = 560$.

---

[1] Nach Formel 5) berechnet.

Bromterephtalsäure. VII, 330. $k = 0\cdot0062$, $\mu_\infty = 377$, $l_{2A} = 55$.

v	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
510	311·3	0·0241	0·7745	50
* 679·3	332·5	0·0417	0·7932	68
1020	359·5	0·0665	0·8122	76
* 1360	410·8	0·1630	0·7428	(172)

$10^6 s = 76$.

$\frac{k'}{k''}$ ergibt sich aus den Factoren zu 10·5, aus den Estersäuren zu 13·5, im Mittel zu 12. Daher $10^6 s' = 82$, $10^6 s'' = 990$.

Nitroterephtalsäure. VII, 331. $k = 0\cdot0187$, $\mu_\infty = 376$, $l_{2A} = 53$.

v	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
164·0	312·0	0·0315	0·7632	208
* 256·35	333·9	0·0342	0·8152	145
328·5	348·7	0·0462	0·8292	156
* 513·3	377·1	0·0795	0·8338	185
658·2	395·7	0·1085	0·8220	208
1319	434·6	0·1713	0·7920	186

$10^6 s = 200$.

$\frac{k'}{k''}$ aus den Factoren 17·9, aus den Estersäuren 24·7, im Mittel 21. Daher $10^6 s' = 210$, $10^6 s'' = 4400$.

Die folgenden Säuren sind dreibasisch.

β-Oxycamphoronsäure. I, 404. $k = 0\cdot0065$, $\mu_\infty = 352$, $l_{2A} = 44$.

v	μ	g_2 [1]	g_1	$10^6 s$
1024	316·8	0·0155	0·867	16
2048	344·2	0·0395	0·895	21

$10^6 s = 21$.

[1] Nach Formel 5) berechnet.

Akonitsäure. IV, 570. $k = 0 \cdot 00136$, $\mu\infty = 353$, $l_{2A} = 52$.

v	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
1024	251	0·0324	0·6418	35

Butenyltricarbonsäure (Äthyläthenyltricarbonsäure). IV, 572. $k = 0 \cdot 00307$, $\mu\infty = 353$, $l_{2A} = 48$.

v	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
1024	290	0·0214	0·7762	22

1, 1, 2-Trimethylentricarbonsäure. IV, 577. $k = 0 \cdot 0091$, $\mu\infty = 354$, $l_{2A} = 52$.

v	μ	g_2	g_1	$10^6 s$
512	302	0·0060	0·8402	12
1024	338	0·0387	0·8724	41

$10^6 s = 41$.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Säure	$10^6 s$	Säure	$10^6 s$
Diglycolsäure	37	Maleïnsäure	8?
Thiodiglykolsäure	33	Fumarsäure	29
Dithiodiglykolsäure	52	Mesakonsäure	9
Sulfodiessigsäure	475		
α-Sulfodipropionsäure	364	α-Oxykamphoronsäure	13
α-Sulfopropionessigsäure	452		
Korksäure	3·3?	α-Oxy-*i*-cinchomeronsäure	2
Azelaïnsäure	4·3	Papaverinsäure	70
Malonsäure	10?	3-Nitrophtalsäure	40
Benzalmalonsäure	3·2	4-Nitrophtalsäure	40
Dibenzylmalonsäure	19	3, 6-Dichlorphtalsäure	280
Chlormalonsäure	194	Uvitinsäure	53?
		Oxyterephtalsäure	45
Äpfelsäure	7·5	Bromterephtalsäure	76
Äpfelsäure, inactive	5·5	Nitroterephtalsäure	200
Rechtsweinsäure	45		
Linksweinsäure	42	β-Oxykamphoronsäure	21
Traubensäure	40	Aconitsäure	35
Chlorbernsteinsäure	36	Butenyltricarbonsäure	22
Brombernsteinsäure	39	1, 1, 2-Trimethylentricarbonsäure	41
Brombrenzweinsäure	51		
β-Äthylbrombernsteinsäure	64		
α-Äthylbrombernsteinsäure	36		

Den größten bisher bekannten Wert von s hat die Sulfodiessigsäure (0·000475). Dieser Wert ist viel größer als die Constante der Benzoesäure (0·00006) und entspricht etwa den Dissociationsconstanten der Thiacetsäure, Glyoxylsäure, *m*- oder *p*-Nitrobenzoesäure oder der Constante der ersten Dissociationsstufe der Äpfelsäure.

Der größte Wert für die Constante der zweiten Dissociationsstufe für eine einzelne saure Gruppe findet sich bei der Nitroterephtalsäure ($s'' = 0·0044$). Diese Zahl reicht fast an die Constante der *o*-Nitrobenzoesäure heran. Hierin drückt sich die Thatsache aus, dass ein Ion, in dem die stärker saure Gruppe nicht dissociiert, die schwächere dagegen dissociiert ist, ein recht unbeständiges Gebilde ist. Auf den Gesammtverlauf der Dissociation hat diese hohe Constante keinen großen Einfluss, da die Concentration dieser Ionen immer gering bleibt.

IX. Fehler der berechneten Werte der Constanten der zweiten Dissociationsstufe.

Wie aus den vorstehenden Zahlen ersichtlich ist, schwanken die aus verschiedenen Verdünnungen berechneten Werte der Constanten bei derselben Säure sehr bedeutend. Abweichungen von 10% vom Mittelwerte sind sehr häufig, solche von 20% und mehr immerhin nicht selten. Besonders unzuverlässig sind die Werte aus Beobachtungen, bei denen weniger als 1% der Säure in zweiwertige Ionen zerfallen ist. Aber auch in günstigeren Fällen wird man mit Fehlern der Constante von 20%, bei kleinen s sogar mit noch größeren rechnen müssen. Die Fehler stammen theils aus den Fehlern der Leitfähigkeitsbeobachtungen, theils aus den Fehlern der bei der Rechnung benützten Constanten.

Der Einfluss der **Fehler der Leitfähigkeitsbestimmungen** ist sehr bedeutend. Das geht z. B. aus folgender Zusammenstellung der Constanten für die activen Weinsäuren und die Traubensäure hervor, die mit den gleichen Werten für k, μ_∞ und l_{2A} gerechnet sind. Da nach der Theorie die s der genannten Säuren gleich sein sollen, stammen die Abweichungen der berechneten s nur aus den Fehlern der Leitfähigkeitsbestimmungen.

	$v = 1024$		$v = 2048$	
	μ	$10^6 s$	μ	$10^6 s$
Rechtsweinsäure...	236·0	44·5	291·1	45·3
Linksweinsäure....	234·0	38·4	289·5	42·4
Traubensäure	232·1	33·1	288·0	39·9

Ein ähnliches Bild liefert der Vergleich der activen und inactiven Äpfelsäure für $v = 2048$; nur ist in diesem Falle mit etwas verschiedenen k-Werten gerechnet worden.

k	μ	$10^6 s$
0·000395	213·0	7·48
0·000399	212·2	5·52

Am gefährlichsten sind nach dieser Richtung die Verunreinigungen der Substanzen und des Wassers.

Viel weniger wichtig ist der Einfluss der **Fehler von l_{2A}**. Dieser Einfluss wird durch eine Berechnung der Rechtsweinsäure gekennzeichnet, die sowohl mit dem aus der Atomzahl geschätzten Werte $l_{2A} = 54$, als auch mit dem aufgerundeten Bredig'schen Werte 58 durchgeführt wurde.

	$10^6 s$ berechnet mit	
v	54	58
1024	44·5	42·8
2048	45·3	44·0

Dagegen ist der Einfluss der **Fehler von $\mu\infty$**, beziehungsweise l_k und l_{1A} recht erheblich. Hierin liegt vielleicht der wundeste Punkt der Berechnung von s aus der Leitfähigkeit; denn auch die directe Bestimmung von l_{1A} ist bei zweibasischen Säuren nicht einwurfsfrei möglich.

Sehr wichtig ist der Einfluss der **Fehler von k**. Dieser zeigt sich beim Vergleiche der Zahlen für Chlor- und Brombernsteinsäure. Bei beiden Säuren wurde für $v = 1024$ $\mu = 294$ gefunden. Da die Rechnung mit dem gleichen $\mu\infty$ und mit nahezu gleichem l_{2A} (57, beziehungsweise 56·9) geführt wurde, beruht der Unterschied der gefundenen s wesentlich auf dem Unterschiede der k. Man hat für

$$k = 0 \cdot 00284 \qquad 10^6 s = 35 \cdot 8$$
$$0 \cdot 00278 \qquad 38 \cdot 8$$

Besonders lehrreich ist die im vorigen Abschnitte mitgetheilte Berechnung der Messungen von Ostwald an der Oxyterephtalsäure mit zwei verschiedenen Werten von k. Man hat

v	$10^6 s$ berechnet mit $k = 0 \cdot 0025$	$k = 0 \cdot 00269$
512	45·9	22·4
1024	47·8	36·8
2048	52·7	47·8

Bei geringen Werten von g_2 ($v = 512, g_2 = 0 \cdot 01 - 0 \cdot 02$) hat der Fehler von k auf das Ergebnis einen sehr großen Einfluss, was ja auch zu erwarten ist. Bei größeren Werten von g_2 wird der Einfluss der Fehler von k rasch kleiner.

Durch geeignete Wahl der k lassen sich einige der im vorigen Abschnitte mitgetheilten Berechnungen wesentlich verbessern. Man bemerkt wohl, dass in der Mehrzahl der Fälle die Werte von s mit steigender Verdünnung zunehmen; bei großen Verdünnungen geht die Zunahme zum Theil wieder in eine Abnahme über. Diese Abnahme kommt offenbar daher, dass die gefundenen Leitfähigkeiten bei großer Verdünnung infolge der Unreinheit des Wassers zu klein sind. Das Ansteigen der s-Werte dagegen ist darauf zurückzuführen, dass die benützten Werte von k zu groß sind. Die k werden aus Beobachtungen bei größeren Concentrationen unter der Annahme berechnet, dass sich die Säure noch wie eine einbasische Säure verhält. Diese Annahme ist aber nicht streng richtig; vielmehr ist ein wenn auch kleiner Bruchtheil der Säure in zweiwertige Ionen dissociiert. Hiedurch wird die Leitfähigkeit größer als bei einer einbasischen Säure und die k werden zu groß. Um den Betrag des hiedurch entstehenden Fehlers zu zeigen, habe ich folgende Rechnung ausgeführt.

Man denke sich eine Säure, der folgende Werte zukommen: $k = 0 \cdot 04$, $s = 0 \cdot 0002$, $\mu_\infty = 358$, $l_{2A} = 62$. Die Werte entsprechen ungefähr denen der Chlormalonsäure. Zunächst wurden mit Hilfe der Formeln 21), 20) und 3) die g_1, g_2 und μ ausgerechnet, welche einer solchen Säure zukommen. Diese g_2 und μ sind in die untenstehende Tabelle aufgenommen, und

zwar die g_2 unter der Bezeichnung »g_2 gefunden«. Würden diese μ-Werte durch die Messung fehlerfrei gefunden werden, so müsste eine richtig geführte Rechnung wieder zu $K = 100k = 4\cdot0$ und zu $10^6 s = 200$ führen. In Wirklichkeit rechnet man folgendermaßen. Man berechnet zunächst nach dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetze die k; die so erhaltenen Werte sind ebenfalls in die Tabelle aufgenommen. Man sieht, dass diese Werte sämmtlich größer sind als 4 und mit zunehmender Verdünnung fortwährend ansteigen. Indes stimmen die beiden ersten Werte so gut miteinander überein, dass man unbedenklich ihren Mittelwert als die Constante der ersten Dissociationsstufe betrachten wird. Bei wirklichen Beobachtungen wird außerdem in vielen Fällen das Ansteigen bei den ersten Werten durch Versuchsfehler (insbesondere durch den Einfluss der Verunreinigungen der Präparate und des Wassers) verwischt werden. Man wird also k bei zweibasischen Säuren in der Regel zu groß finden. Hiedurch entsteht dann das Ansteigen der s. Setzt man $K = 4\cdot14$ (Mittel von $4\cdot09$ und $4\cdot18$) und benützt diesen Wert zur Berechnung von g_2 und s, so erhält man die in der Tabelle unter »g_2 berechnet« und $10^6 s$ eingesetzten Werte. Die s sind sämmtlich zu klein und steigen um 50% an.

v	16	32	64	128	256
g_2 gefunden	0·00316	0·00630	0·01240	0·02416	0·04626
μ	195·2	238·8	280·5	316·8	347·9
k	4·09	4·18	4·43	5·3	13
g_2 berechnet	—	—	0·00823	0·02111	0·04433
$10^6 s$	—	—	131	173	191

Man sieht, dass man bei größeren Werten von g_2 trotz des Fehlers von K einen ziemlich richtigen Wert von s bekommt, während bei kleinen g_2 die Werte von s unzuverlässig sind.

Zusammenfassung. Aus den vorstehenden Erörterungen ergibt sich, dass zur Erzielung genauer Werte von s aus Beobachtungen über die Leitfähigkeit zweibasischer Säuren insbesondere für genaue Leitfähigkeitsmessungen und richtige Wahl des k Sorge zu tragen ist. Die Genauigkeit der Leitfähigkeitsmessungen erfordert reine Präparate und reines Wasser, da

es besonders auf die höheren Verdünnungen ankommt. Außerdem wird es sich empfehlen, die Beobachtungen mehrmals zu wiederholen und die höheren Verdünnungen nicht im Widerstandsgefäße, sondern in größeren Mengen (sei es durch directe Wägung oder durch Verdünnung concentrierterer Lösungen in größeren calibrierten Messgefäßen) herzustellen.

Der Fehler von k wird wohl nur dadurch unschädlich zu machen sein, dass man den durch den Versuch gegebenen Wert um kleine Beträge vermindert, bis das Ansteigen der s verschwindet. Da bei den von mir berechneten Säuren k in der Regel nach den Angaben der Beobachter gewählt wurde, sind in jenen Fällen, wo die s-Werte mit der Verdünnung ansteigen oder zuerst ansteigen und bei größerer Verdünnung wieder fallen, die höchsten Zahlen die wahrscheinlichsten. Dieser Gesichtspunkt war bei der Wahl der in die Zusammenstellung aufgenommenen Werte maßgebend

Im allgemeinen wird es möglich sein, bei stärkeren Säuren, für die bei $v = 1024$ g_2 größer als 0·02 ist, die Constante der zweiten Dissociationsstufe aus Leitfähigkeitsbestimmungen auf etwa 10% genau zu erhalten Die hier mitgetheilten Berechnungen sind jedenfalls ungenauer; ihr möglicher Fehler ist in der Regel auf 20 bis 30% zu schätzen. Die Methode der Zuckerinversion durch die sauren Salze erzielt nach Smith[1] genauere Werte, da bei ihr der Fehler 5 bis 10% betragen soll; doch kann der Fehler auch größer sein, da die Grundlagen der Rechnung zu einigen Bedenken Anlass geben, die noch besprochen werden sollen.[2] Entschieden überlegen ist die Inversionsmethode bei jenen Säuren, bei welchen g_2 in den größten für Leitfähigkeitsmessungen brauchbaren Verdünnungen unter 0·01 bleibt; in solchen Fällen kann s aus der

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *25*, 177 (1898).

[2] Auch hievon abgesehen, hat Smith die Genauigkeit seiner Zahlen vermuthlich überschätzt. Für Fumarsäure gibt er z. B. $10^6 s = 18$. Ich habe seine Zahlen nachgerechnet und finde

v	64	128	256
$10^6 s$	24·4	17·5	16·0.

Die Fumarsäure ist ganz zufällig herausgegriffen.

Leitfähigkeit nicht mit ausreichender Sicherheit berechnet werden.

Die Ausrechnung von s aus der Leitfähigkeit ist ein gutes Mittel, um Fehler in den Leitfähigkeitsbestimmungen aufzudecken. Z. B. zeigt die im vorstehenden mitgetheilte Berechnung meiner Versuche an der Oxyterephtalsäure, dass die zweite Versuchsreihe gegenüber der ersten zu niedrige Werte gibt, was aus den Leitfähigkeiten selbst nicht so auffallend hervortritt; dadurch wird auch dem Schlusse, k sei 0·00269, die Begründung entzogen. Wahrscheinlich ist die von Ostwald geschätzte Constante ziemlich richtig.

Vergleich mit den Werten von Smith. Inwieweit die von mir berechneten s-Werte mit denen von Smith übereinstimmen, zeigt die folgende Zusammenstellung.

Säure	$10^6 s$ nach Smith	$10^6 s$ nach Wegscheider
Korksäure	2·5	3·3?
Azelaïnsäure	2·7	4·3
Malonsäure	1·0	10 ?
Äpfelsäure	8·3	7·5
Rechtsweinsäure	59	45
Maleïnsäure	0·39	8 ?
Fumarsäure	18	29
Mesakonsäure	6·8	9
α-Oxykamphoronsäure	6·5	13
Oxyterephtalsäure	21	45
β-Oxykamphoronsäure	8·4	21

Die Übereinstimmung der beiden Reihen erscheint auf den ersten Blick sehr unbefriedigend. Nichtsdestoweniger entspricht sie den berechtigten Erwartungen. Denn erhebliche Abweichungen sind aus drei Gründen zu erwarten.

1. Wenn $10^6 s$ kleiner als 10 ist, sind die aus den Leitfähigkeiten abgeleiteten Werte sehr unzuverlässig; g_2 ist klein und die Beobachtungsfehler haben einen bedeutenden Einfluss. So kann man für Malonsäure statt des oben eingesetzten Wertes 10 den Wert Null nehmen, wenn man sich an die

Messung von Walden hält. Demgemäß tritt bei Malonsäure und Maleïnsäure eine große Abweichung auf, während Korksäure, Azelaïnsäure, Mesakonsäure und insbesondere Äpfelsäure ausreichende Übereinstimmung zeigen.

2. Meine Zahlen beziehen sich auf 25° C., die von Smith auf 100°. Dieser Umstand könnte im wesentlichen die Größenordnung der Abweichungen bei den Säuren mit Werten von $10^6 s$ über 10 erklären. Die Werte von Smith und mir stehen äusserstenfalls im Verhältnis 1 : 2·5 (β-Oxykamphoronsäure); in den anderen Fällen übersteigt das Verhältnis nicht den Wert 1 : 2·14. Ein Temperatureinfluss auf s von diesem Betrage ist aber nicht unwahrscheinlich. Es liegt durchaus im Bereich der Möglichkeit, dass die Ionisationswärme für die zweite Dissociationsstufe ±2000 cal. beträgt.[1] Nimmt man diese Wärmetönung an, so findet man aus der bekannten Gleichung $\frac{\partial lK}{\partial T} = -\frac{q}{RT^2}$, dass das Verhältnis der Constanten bei 25° und 100° 1·96 beträgt. Die Constante bei 25° ist die größere oder kleinere, je nachdem die Dissociationswärme positiv oder negativ ist. Aber es wird im folgenden gezeigt werden, dass die vorliegenden thermochemischen Angaben mit den Differenzen der s nicht im Einklange stehen.

3. Der Fehler der Zahlen von Smith kann größer sein, als von ihm angenommen wurde; denn in seine Rechnungen sind zwei Vernachlässigungen eingegangen, deren Einfluss auf das Ergebnis nicht untersucht ist. Smith bedurfte bei seinen Rechnungen der Constanten der ersten Dissociationsstufe und verwendete die bei 25° gefundenen Werte statt der für 100° giltigen. Er konnte wohl kaum anders verfahren, da über den Einfluss der Temperatur auf k zu wenig bekannt ist; aber im Falle eines größeren Temperaturcoefficienten von k ist das eine Quelle recht bedeutender Fehler von s. Ferner beruht die von Smith benützte Formel von Noyes auf der Annahme, dass die sauren Salze hinsichtlich des Metalls vollständig dissociiert sind. Nun kann aber die Menge des nicht dissociierten Salzes

[1] Vergl. die Neutralisationswärmen durch das zweite Äquivalent Natron bei Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie. II[1], S. 189.

einige Procente betragen; hiedurch können die s-Werte immerhin etwas beeinflusst werden. Zahlenmäßig lässt sich der Einfluss dieser Fehlerquellen nur sehr roh schätzen, da die in Betracht kommenden Wärmetönungen und Dissociationsgrade nur ungenau oder gar nicht bekannt sind; über die Größenordnung mögen die folgenden Rechnungen einen Anhaltspunkt gewähren.

Ich habe für einige Säuren, für die sowohl die nach beiden Methoden berechneten s-Werte, als auch die Neutralisationswärmen vorliegen, die s-Werte aus der Zuckerinversion unter Berücksichtigung der Temperaturcoefficienten von k und der unvollständigen Dissociation der Salze, ferner den Einfluss der Temperaturdifferenz auf die s ausgerechnet. Über die Grundlagen dieser Rechnung ist Folgendes zu bemerken:

Die benützten Wärmetönungen der ersten (J_1) und zweiten Dissociationsstufe (J_2) wurden in bekannter Weise aus den Neutralisationswärmen berechnet, und zwar unter der üblichen ungenauen Annahme, dass die entstehenden Salze völlig in Metallionen und die entsprechenden Säureionen (bei den sauren Salzen also ohne Bildung von Wasserstoffionen) dissociiert sind. Für die Neutralisationswärmen wurden Messungen von J. Thomsen, sowie von Gal und Werner verwendet. Für die freien Säuren wurden die Dissociationsgrade (α) der zur calorimetrischen Bestimmung verwendeten Lösungen berücksichtigt. Das Volum dieser Lösungen (v der Tabelle) wird von Gal und Werner direct in Litern für das Mol angegeben. Thomsen gibt Mole Wasser für ein Mol Säure an; in diesen Fällen wurde angenommen, dass das Volum der Lösung mit dem Volum des Wassers identisch sei. Die Dissociationsgrade (α) wurden direct den Angaben von Ostwald, beziehungsweise Walden für die betreffenden Verdünnungen entnommen; nur in jenen Fällen, wo keine Angabe für die betreffende Verdünnung vorlag (Malonsäure, Äpfelsäure, Weinsäure), wurde der Dissociationsgrad mittels der von Ostwald gegebenen Constanten berechnet.

In jenen Fällen, wo auch die Wärmetönung bei Zugabe eines Natronüberschusses angegeben ist, wurde sie zur Wärmetönung beim Zusatze des zweiten Äquivalentes Natron hinzu-

gerechnet. Dabei wurde von der Voraussetzung ausgegangen, dass diese Wärmetönung in der Hauptsache dadurch zustande kommt, dass bei Zusatz von zwei Äquivalenten Natron das Salz SNa_2 in erheblicher Weise hydrolytisch in SNaH und NaHO gespalten ist und dass der Natronüberschuss die Hydrolyse aufhebt.

Bei der Berechnung von J_1 und J_2 wurde $\overset{+}{H}+\overset{-}{O}H = H_2O + 13700$ cal. gesetzt. Auf diesen Grundlagen beruhen die verwendeten Formeln:

$$J_1 = \frac{q_1 - 13700}{1-\alpha}, \quad J_2 = q_2 + q_3 - 13700.$$

q_1, q_2 und q_3 bedeuten die Wärmetönungen bei Zusatz des ersten und zweiten Äquivalents Natron und des Natronüberschusses.

Die Tabelle enthält ferner die Affinitätsconstanten bei 25° (K_{25}) und die bei 100° (K_{100}). Letztere wurden nach der Formel $l\,\frac{K_{100}}{K_{25}} = \frac{J_1}{1\cdot 99}\left(\frac{1}{373} - \frac{1}{298}\right)$ berechnet.

Die Tabelle enthält ferner Werte für $10^6 s$. Unter $10^6 s$ (Smith) sind die von Smith angegebenen Zahlen angeführt. Unter $10^6 s(K_{25})$ stehen die Zahlen, welche ich aus den von Smith gegebenen Daten für $v = 128$ (also insbesondere auch unter Benützung der Affinitätsconstanten für 25°) unter durchgängiger Benützung der genaueren Noyes'schen Formel[1] berechnet habe; diese Zahlen sind dem Vergleiche mit den beiden folgenden zugrunde zu legen. Um den Einfluss der K-Werte zu zeigen, habe ich dieselben Versuche nach derselben Formel, aber mit dem früher berechneten K_{100} berechnet; so wurde $10^6 s(K_{100})$ erhalten. Die Zahlen unter $10^6 s_{100}$ sind ebenfalls nach derselben Formel mit K_{100} berechnet; dabei ist aber außerdem der Dissociationsgrad des sauren Salzes berücksichtigt. Es wurde angenommen, dass diese Salze bei 100° ebenso stark dissociiert sind wie Chlorkalium bei 25° (94% bei $v = 128$). Durch diese Annahme ändert sich das a von Smith; a bedeutet nämlich nach der Ableitung von Noyes

[1] Gleichung 2) bei Smith, Zeitschr. für physik. Chemie, *25*, 218.

die Summe der Concentrationen von $\bar{SH}$, $\bar{\bar{S}}$ und SH_2, Ist das Salz nur zu 94% dissociiert, so ist in 128 l nicht mehr ein Mol der drei genannten Molekelarten enthalten, sondern 0·94 Mole. Dadurch wird $a = \frac{0\cdot94}{128} = \frac{1}{136}$. Die Wasserstoffionenconcentration (H bei Smith) wird durch diese Annahme nicht geändert. Der Vergleich von $10^6 s_{100}$ und $10^6 s(K_{100})$ gibt den Einfluss des Dissociationsgrades des Salzes.

Schließlich enthält die Tabelle unter $\frac{s_{100}}{s_{25}}$ ber. das Verhältnis dieser beiden Größen, welches sich aus J_2 ergibt, und unter $\frac{s_{100}}{s_{25}}$ gef. das Verhältnis des corrigierten $10^6 s_{100}$ zu den von mir angegebenen Werten von $10^6 s$ bei 25°.

Säure	Malonsäure	Äpfelsäure	Äpfelsäure	Weinsäure	Maleïnsäure	Fumarsäure	Mesakonsäure
v	8	7·2	8	5·4	32	32	32
q_1	13342[1]	13035[2]	12730[3]	12442[4]	13295[5]	13226[6]	13655[6]
q_2	13778	13133	12189	12872	13325	13373	13612
q_3	?	584	0	531	?	?	?
a	0·106	0·052	0·055	0·07	0·47	0·158	0·147
J_1	—400	—700	—1030	—1350	—760	—560	—50
J_2	+ 80	+ 20	—1510	— 300	—380	—320	—90
K_{25}	0·158	0·0399	0·0399	0·097	1·17	0·093	0·079
K_{100}	0·181	0·0506	0·0563	0·153	1·51	0·112	0·080
$10^6 s$ (Smith)	1·0	8·3	8·3	59	0·39	18	6·8
$10^6 s (k_{25})$	0·74	8·38	8·38	58·6	0·398	17·5	6·95
$10^6 s (k_{100})$	0·66	6·69	6·02	39·5	0·362	14·9	6·87

[1] Gal und Werner, Bull. soc. chim. N. S. *46*, 803 (1886). Vergl. die Zahlen von Massol, Ann. chim. phys. (7), *1*, 184 (1894).

[2] Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, I, 277, 279 (Leipzig, Barth, 1882).

[3] Gal und Werner, a. a. O. Die Zahlen von Massol (a. a. O. S. 208 bis 211) weichen sowohl von denen Thomsen's, wie von denen Gal's und Werner's stark ab. Auch die Neutralisationswärmen für KHO und NaHO unterscheiden sich bedeutend.

[4] Thomsen, a. a. O. S. 276, 279.

[5] Gal und Werner, Bull. soc. chim. N. S. *47*, 158 (1887).

[6] Ebendort, S. 159.

Säure	Malonsäure	Äpfelsäure	Äpfelsäure	Weinsäure	Maleïnsäure	Fumarsäure	Mesakonsäure
$10^6 s_{100}$	0·67	6·72	6·06	40·0	0·377	15·0	6·92
$\frac{s_{100}}{s_{25}}$ ber.	0·97	0·99	1·67	1·11	1·14	1·12	1·03
$\frac{s_{100}}{s_{25}}$ gef.	—	0·90	0·81	0·89	—	0·52	0·77

Bei der Beurtheilung dieser Zahlen ist zu beachten, dass die mitgetheilten Ionisationswärmen höchst unzuverlässig sind. Das sieht man am besten bei der Äpfelsäure, bei der die Rechnung sowohl nach den Messungen von Thomsen, als auch nach denen von Gal und Werner ausgeführt worden ist. Die Messungen von Massol würden wieder andere Werte geben, und zwar verschiedene, je nachdem man die Neutralisation durch Kali oder durch Natron berücksichtigt. Diese Unsicherheit kann von der Ungenauigkeit der thermochemischen Messungen, sowie von der Vernachlässigung des undissociierten Antheiles des Salzes und der Hydrolyse herrühren, da die Wärmemessungen bei verschiedenen Verdünnungen gemacht wurden. Unter diesen Umständen können die mitgetheilten Zahlen nur die Größenordnung der möglichen Fehler von s kennzeichnen; sie sind aber nicht geeignet, um bei den einzelnen Säuren die Größenordnung der Temperaturcoefficienten von k und s zu bestimmen.

Was nun den Einfluss der von Noyes und Smith gemachten Vernachlässigungen auf die s betrifft, so lehrt der Vergleich der Reihen für $10^6 s(k_{100})$ und $10^6 s_{100}$, dass der Einfluss des Dissociationsgrades des sauren Salzes ziemlich gering ist, aber immerhin $4\,^0/_0$ erreichen kann (siehe Maleïnsäure). Dagegen kann die Benützung der Affinitätsconstanten für 25° statt der für 100° Fehler von $50\,^0/_0$ bewirken, wie aus dem Vergleiche der Werte von $10^6 s(k_{25})$ und $10^6 s(k_{100})$ für Weinsäure hervorgeht. Somit sind die Zahlen von Smith ebenso unsicher wie die von mir berechneten. In einem Falle, wo der Temperaturcoefficient von s Null ist, also die Zahlen von Smith und mir übereinstimmen sollten, kann es daher vorkommen, dass die gefundenen Zahlen im Verhältnisse 1:2 stehen, wenn sie im entgegengesetzten Sinne mit Fehlern von

etwas mehr als 30% behaftet sind. Dieser Umstand ist wohl die Hauptursache, warum die Übereinstimmung zwischen den beiden Reihen von s-Werten nicht besser ist.

Der Temperatureinfluss könnte zwar, wie ich schon erwähnt habe, die Unterschiede ebenfalls erklären. Aber die berechneten Temperaturcoefficienten stimmen mit den gefundenen in der Regel nicht überein, wie der Vergleich der beiden $\frac{s_{100}}{s_{25}}$ lehrt. Ob die aus den s-Werten oder die aus den J_2 abgeleiteten Temperaturcoefficienten fehlerhafter sind, lässt sich nicht sagen.

Man kommt daher zu dem Schlusse, dass die s-Werte von Smith ebenso unsicher sind, wie die aus der Leitfähigkeit der Säuren abgeleiteten. Dann ist aber die Ableitung von s aus der Leitfähigkeit bei größeren s-Werten vortheilhafter als die Ermittlung aus der Zuckerinversion, da die Genauigkeit der auf dem ersteren Wege gewonnenen Zahlen durch Verfeinerung der Beobachtungen und richtige Wahl der Affinitätsconstanten noch verbessert werden kann, während die Unsicherheit über den Wert der k kei 100° viel schwerer behoben werden kann.

Fehler der Näherungsformeln. Die Näherungsformel 7) für g_2 gibt fast immer eine sehr gute Annäherung. Beispielsweise findet man für 3, 6-Dichlorphtalsäure:

Genaue Formel	0·02057	0·02695	0·04092	0·04741	0·09660
Näherungsformel	0·02055	0·02691	0·04088	0·04736	0·09648
Genaue Formel	0·11187	0·15933	0·18245		
Näherungsformel	0·1117	0·1591	0·1822		

Für Azelaïnsäure findet man nach den Messungen von Smith:

Genaue Formel	0·00198	0·00411
Näherungsformel	0·00198	0·00410.

Eine ähnliche Übereinstimmung habe ich bei der Dibenzylmalonsäure, Chlormalonsäure und Maleïnsäure constatiert. Etwas schlechter, aber noch immer durchaus befriedigend ist die Übereinstimmung der folgenden zwei Säuren:

Uvitinsäure.

Genaue Formel	0·03238	0·07683
Näherungsformel	0·03218	0·07605.

α-Sulfodipropionsäure.

Genaue Formel	0·03578	0·07670	0·12877	0·23465
Näherungsformel	0·03568	0·07642	0·1284	0·2338.

Die Berechnung von s aus der Näherungsformel 9) gibt durchwegs zu hohe Werte. Dass aber die Formel zur Ermittlung der Größenordnung ausreicht, ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Säure	v	$10^6 s$ nach Formel 2)	$10^6 s$ nach Formel 9)
Diglykolsäure	1024	32·4	37·2
»	2048	36·9	43·6
Azelaïnsäure (Bethmann)	1346·56	4·54	5·1
Malonsäure (Ostwald)	2048	9·41	11
Benzalmalonsäure	2048	3·15	3·45
Dibenzylmalonsäure	1024	18·6	20·1
Äpfelsäure (Ostwald)	2048	7·48	8·53
Äpfelsäure, inactive	2048	5·52	6·40
Rechtsweinsäure (Ostwald)	1024	44·5	51·0
»	2048	45·3	52·3
α-Oxykamphoronsäure	2048	13·0	14·0
4-Nitrophtalsäure	513·0	20·6	23·2
3,6-Dichlorphtalsäure	102·1	212·0	241·0
»	409·3	290·3	335·5
Uvitinsäure	955·4	39·3	44·75
»	1930·8	53·4	61·4
Bromterephtalsäure	1020	75·9	87·3

X. Einfluss der Constitution auf die Constanten der zweiten Dissociationsstufe.

Für diese Frage ist ein Gedanke Ostwald's[1] grundlegend, demzufolge die Tendenz zur Bildung zweiwertiger Ionen umso

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, 9, 553 (1892).

geringer ist, je näher sich die Ladungen der zweiwertigen Ionen liegen. Diese Annahme hat sich durchwegs bestätigt. Auch meine *s*-Werte bieten einen Beleg dafür. Die Constante der zweiten Dissociationsstufe für Nitroterephtalsäure (200) ist viel größer als die für 3-Nitrophtalsäure (40). Die beiden Säuren unterscheiden sich durch die Stellung der Carboxyle, sind dagegen insoferne ähnlich, als zwischen der Nitrogruppe und den Carboxylgruppen je eine *o*- und *m*-Stellung vorkommt.

Nicht ebenso klargestellt sind die Einflüsse der Constitution bei gleicher Stellung der sauren Gruppen. Noyes[1] hat den Satz aufgestellt: »Die Einführung neuer Gruppen in eine zweibasische Säure beeinflusst die Dissociationsconstanten der Säure und ihres sauren Salzes in demselben Sinne«. Smith[2] kam aber zu gerade entgegengesetzten Schlüssen, die er in die Sätze zusammenfasste: »Das zweite Wasserstoffatom aller substituierten Säuren ist schwächer als das der Muttersubstanz, nur Hydroxyl vermag eine Erhöhung hervorzurufen«. Ferner für analoge Substitutionen: »Die Dissociationsconstante *(s)* des zweiten Wasserstoffatoms einer substituierten Säure ist umso kleiner, je größer die Dissociationsconstante *(k)* des ersten Wasserstoffatoms ist, d. h. der Einfluss der Substituenten auf die Dissociation der beiden Wasserstoffatome äußert sich im umgekehrten Sinne«.

Der erste Satz von Smith ist zweifellos irrthümlich, wie aus meinen Zahlen hervorgeht; man vergleiche die Constanten der halogensubstituierten Malonsäuren, Bernsteinsäuren, sowie der nitrierten und halogensubstituierten aromatischen Dicarbonsäuren. Smith ist zu diesem Satze nur gekommen, weil er eben nur die Wirkung von Alkyl und Hydroxyl als Substituenten beobachtet hat.

Was den zweiten Satz von Smith betrifft, so gilt er allerdings für die alkylierten Malonsäuren, Benzylmalonsäuren, Bernsteinsäuren, Glutarsäuren und Adipinsäuren, sowie für Polymethylen-$\alpha\alpha$-dicarbonsäuren. Aber Smith gibt selbst auch Reihen von Dicarbonsäuren, welche nicht seinen, sondern den

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *11*, 500 (1893).

[2] Zeitschr. für physik. Chemie, *25*, 262, 263 (1898).

widersprechenden Satz von Noyes zu bestätigen geeignet sind.[1]

Die folgende Betrachtung ist vielleicht geeignet, zur Aufklärung dieser Verhältnisse beizutragen.

Für die *erste Dissociationsstufe* gilt Folgendes: Die Constante einer substituierten Säure lässt sich nach Ostwald in der Regel aus der Constante der nicht substituierten Säure durch Multiplication mit einem Factor erhalten, der (abgesehen von der Natur der dissociierbaren Gruppe) von der Natur des Substituenten und von seiner Stellung zur dissociierbaren Gruppe abhängt. Diese Factoren habe ich[2] für Carbonsäuren durch Symbole von der Form $f(M, \alpha)$ bezeichnet, wo M den Substituenten und α seine Stellung zum Carboxyl bedeutet, und habe eine für 25° C. giltige Zusammenstellung dieser Factoren gegeben. Für zweibasische Säuren habe ich gezeigt,[3] dass ihre Constanten als Summen der Constanten der einzelnen sauren Gruppen aufzufassen sind und dass sie sich unter dieser Annahme mit Hilfe der früher erwähnten Factoren in der Regel annähernd berechnen lassen. Unter der wohl nie genau, aber in vielen Fällen annähernd zutreffenden Voraussetzung, dass die Factoren von der Gegenwart anderer Substituenten nicht beinflusst werden, ist der Gang einer derartigen Rechnung folgender.

Es sollen bedeuten: $\varkappa$ die Dissociationsconstante einer zweibasischen Säure, $\varkappa'$ und $\varkappa''$ die Dissociationsconstanten ihrer beiden Carboxyle, χ' und χ'' die Dissociationsconstanten der beiden einbasischen Säuren, welche aus der Dicarbonsäure durch Abspaltung von CO_2 entstehen können. Dann ist

$$\varkappa' = \chi' f(\mathrm{COOH}, \gamma), \quad \varkappa'' = \chi'' f(\mathrm{COOH}, \gamma), \qquad \ldots 22)$$

wo γ die Stellung der beiden Carboxyle zueinander bedeutet.

(Würde man die gegenseitige Beeinflussung von Substituenten berücksichtigen, so würden bei unsymmetrischen Dicarbonsäuren in obigen Gleichungen für $\varkappa'$ und $\varkappa''$ ver-

---

[1] A. a. O. S. 235, 248, 253.

[2] Über den Einfluss der Constitution auf die Affinitätsconstanten organischer Säuren. Monatshefte für Chemie, *23*, 289 (1902).

[3] Ebendort, S. 303 und Monatshefte für Chemie, *16*, 154 (1895).

schiedene f auftreten. Bei symmetrischen Dicarbonsäuren enthalten die beiden Gleichungen immer dasselbe f; außerdem ist bei ihnen $\chi' = \chi''$.)

Ferner ist

$$\varkappa = \varkappa' + \varkappa'' = (\chi' + \chi'') f(\mathrm{COOH}, \gamma). \qquad \ldots 23)$$

Betrachten wir nun eine andere zweibasische Säure, die aus der eben behandelten durch Eintritt eines Substituenten M entsteht, der zu den beiden Carboxylen die Stellungen α und β einnimmt; α und β sollen allgemeine Zeichen sein und nicht gerade die gewöhnlich so bezeichneten Stellungen bedeuten. Ihre Dissociationsconstante sei k, die ihrer beiden Carboxyle k' und k''. Dann ist

$$\left.\begin{aligned} k' &= \varkappa' f(M, \alpha) = \chi' f(\mathrm{COOH}, \gamma) f(M, \alpha), \\ k'' &= \varkappa'' f(M, \beta) = \chi'' f(\mathrm{COOH}, \gamma) f(M, \beta). \end{aligned}\right\} \qquad \ldots 24)$$

Ist die Zahl der eingetretenen Substituenten nicht Eins, sondern n, so tritt statt $f(M, \alpha)$ ein Product von n Factoren auf, welches mit $f^{(n)}(M, \alpha)$ bezeichnet werden soll. Man hat daher allgemein

$$\left.\begin{aligned} k' &= \chi' f(\mathrm{COOH}, \gamma) f^{(n)}(M, \alpha), \\ k'' &= \chi'' f(\mathrm{COOH}, \gamma) f^{(n)}(M, \beta) \end{aligned}\right\} \qquad \ldots 25)$$

und

$$k = f(\mathrm{COOH}, \gamma) [\chi' f^{(n)}(M, \alpha) + \chi'' f^{(n)}(M, \beta)]. \qquad \ldots 26)$$

Für die *zweite Dissociationssstufe* kann die Rechnung nicht in genau gleicher Weise geführt werden. Denn die Constante der zweiten Stufe ist nicht die Summe der diesbezüglichen Constanten für die einzelnen Carboxyle, sondern mit ihnen durch die Gleichung 16) verknüpft. Dagegen ist die Protothese[1] gestattet, dass die Constanten der einzelnen Carboxyle für die zweite Dissociationsstufe ähnlichen Gesetzen unterliegen wie die Constanten der ersten Dissociationsstufe, d. h. dass bei ihnen der Einfluss der Substitution sich ebenfalls durch Factoren ausdrückt, die von der Natur und Stellung der Substituenten abhängen. Diese Factoren sollen durch Symbole von der Form $\varphi(M, \alpha)$ bezeichnet werden.

---

[1] Ostwald, Vorlesungen über Naturphilosophie, 399.

Eine folgerichtige Ausdehnung dieser Protothese ist die folgende Betrachtung. Man kann auch bei Berechnung der Constanten der zweiten Dissociationsstufe von den Affinitätsconstanten der einbasischen Säuren ausgehen, indem man die negativ geladene Gruppe $CO\bar{O}$ als Substituenten betrachtet. Dann wird man Factoren $\varphi(CO\bar{O}, \gamma)$ aufzustellen haben, welche, mit der Constante der einbasischen Säure multipliciert, die Constante der zweiten Dissociationsstufe für das durch Eintritt von $CO\bar{O}$ in γ-Stellung entstehende einwertige Ion liefern. Das Ostwald'sche Princip, dass Annäherung der Ladungen die Bildung mehrwertiger Ionen erschwert, wird sich dann in den $\varphi(CO\bar{O})$ ausdrücken; ihre Werte werden klein sein bei benachbarter Stellung, größer bei entfernterer. Aus den Beobachtungen von Smith geht hervor, dass die $\varphi(CO\bar{O})$ sich insoferne ähnlich verhalten wie die Factoren der ersten Dissociationsstufe, als sie bei fetten Dicarbonsäuren sich von der α- zur β-Stellung stark, bei weiterer Entfernung aber nur noch wenig ändern.

Die *Zahlenwerte von $\varphi(CO\bar{O})$* erhält man, indem man die Constanten der einzelnen Carboxyle für die zweite Dissociationsstufe *(s')* dividiert durch die Constanten jener einbasischen Säuren, die aus dem einwertigen Ion durch Ersatz von $CO\bar{O}$ gegen Wasserstoff entstehen. Dabei ist zu beachten, dass bei symmetrischen zweibasischen Säuren $s' = 2s$ ist (Gleichung 19). Zur Orientierung über die Größenordnung gebe ich einige Zahlen, die natürlich sehr unzuverlässig sind. Die aus den s-Werten von Smith und Noyes abgeleiteten φ sind außerdem insoferne fehlerhaft, als s-Werte bei 100° mit k-Werten bei 25° verbunden werden.

Aus Zahlen von Smith und Noyes ergibt sich:

$\varphi(CO\bar{O}, \alpha)$ ...... 0·11 (Malonsäure).
$\varphi(CO\bar{O}, \beta)$ ...... 0·34 (Bernsteinsäure).
$\varphi(CO\bar{O}, \gamma)$ .... 0·36 (Glutarsäure).
$\varphi(CO\bar{O}, \delta)$ ...... 0·30 (Adipinsäure).
$\varphi(CO\bar{O}, \eta)$ ...... 0·38 (Azelaïnsäure).
$\varphi(CO\bar{O}, o)$ ...... 0·06 (Phtalsäure).
$\varphi(CO\bar{O}, m)$ ...... 0·33 (*i*-Phtalsäure).

Aus meinen Zahlen folgt:

φ(COOH, *o*) ......0·22 (4-Nitrophtalsäure).
φ(COOH, *p*) ......0·56 (Oxyterephtalsäure).
» ......0·59 (Bromterephtalsäure aus s').
» ......0·68 (Bromterephtalsäure aus s'').
» ......0·61 (Nitroterephtalsäure aus s').
» ......0·71 (Nitroterephtalsäure aus s'').
» ......0·63 (Mittelwert).

Von den Factoren $\varphi(M, \alpha)$ lässt sich angeben, dass sie mit den Factoren $f(M, \alpha)$ in Beziehungen stehen müssen.

Um das nachzuweisen, sollen zunächst einige **Formeln für die Constanten der zweiten Dissociationsstufe** aufgestellt werden. Jene zweibasische Säure, deren Constante für die erste Dissociationsstufe früher mit $\varkappa$ bezeichnet wurde, soll die Constante der zweiten Dissociationsstufe σ haben; σ' und σ'' sollen die Constanten der einzelnen Carboxyle für die zweite Dissociationsstufe sein. Die betreffenden Größen für die früher betrachtete substituierte Säure seien s, s', s''. In Übereinstimmung mit der bei Aufstellung der Gleichungen 10) und 11) gewählten Bezeichnung sollen sich die Indices auf folgende Reactionen beziehen: $\varkappa'$ und k' auf die Reaction $A(\mathrm{COOH})'(\mathrm{COOH})'' = A(\mathrm{CO\bar{O}})'(\mathrm{COOH})'' + \overset{+}{\mathrm{H}}$, σ' und s' auf die Reaction $A(\mathrm{CO\bar{O}})'(\mathrm{COOH})'' = A(\mathrm{CO\bar{O}})'(\mathrm{CO\bar{O}})'' + \overset{+}{\mathrm{H}}$. $\varkappa''$, k'', σ'' und s'' beziehen sich dann auf die Reactionen mit den isomeren einwertigen Ionen. Man sieht, dass für das erste Carboxyl (COOH)' die Constante der ersten Dissociationsstufe $\varkappa'$ oder k', die der zweiten Dissociationsstufe σ'' oder s'' ist.

Die Annahme, dass der Einfluss der Substitution auch bei den Constanten der zweiten Dissociationsstufe durch Factoren ausdrückbar sei, die von anderen gleichzeitig anwesenden Substituenten unabhängig sind, führt zu den Gleichungen:

$$\sigma' = \chi''\varphi(\mathrm{CO\bar{O}}, \gamma), \quad \sigma'' = \chi'\varphi(\mathrm{CO\bar{O}}, \gamma). \qquad \ldots 27)$$

Daraus folgt nach Gleichung 16):

$$\sigma = \frac{\chi'\chi''\varphi(\mathrm{CO\bar{O}},\gamma)}{\chi'+\chi''}. \qquad \ldots 28)$$

Ferner hat man:

$$\left.\begin{aligned} s' &= \sigma'\varphi^{(n)}(M,\beta) = \chi''\varphi(\mathrm{CO\bar{O}},\gamma)\varphi^{(n)}(M,\beta). \\ s'' &= \sigma''\varphi^{(n)}(M,\alpha) = \chi'\varphi(\mathrm{CO\bar{O}},\gamma)\varphi^{(n)}(M,\alpha). \end{aligned}\right\} \qquad \ldots 29)$$

$$s = \frac{\chi'\chi''\varphi(\mathrm{CO\bar{O}},\gamma)\varphi^{(n)}(M,\alpha)\varphi^{(n)}(M,\beta)}{\chi'\varphi^{(n)}(M,\alpha)+\chi''\varphi^{(n)}(M,\beta)}. \qquad \ldots 30)$$

Für symmetrische Dicarbonsäuren vereinfachen sich die Formeln. Ist $\chi' = \chi'' = \chi$, so ist die nicht substituierte Säure, deren Constanten $\varkappa$ und σ sind, symmetrisch. Die Formeln 23), 26), 28) und 30) gehen dann über in:

$$\varkappa = 2\chi f(\mathrm{COOH},\gamma). \qquad \ldots 31)$$

$$k = \chi f(\mathrm{COOH},\gamma)[f^{(n)}(M,\alpha)+f^{(n)}(M,\beta)]. \qquad \ldots 32)$$

$$\sigma = \frac{\chi}{2}\varphi(\mathrm{CO\bar{O}},\gamma). \qquad \ldots 33)$$

$$s = \frac{\chi\varphi(\mathrm{CO\bar{O}},\gamma)\varphi^{(n)}(M,\alpha)\varphi^{(n)}(M,\beta)}{\varphi^{(n)}(M,\alpha)+\varphi^{(n)}(M,\beta)}. \qquad \ldots 34)$$

Ist auch die substituierte Säure symmetrisch, so ist $f^{(n)}(M,\alpha) = f^{(n)}(M,\beta)$. Dann gehen die Gleichungen 32) und 34) über in

$$k = 2\chi f(\mathrm{COOH},\gamma)f^{(n)}(M,\alpha). \qquad \ldots 35)$$

$$s = \frac{\chi}{2}\varphi(\mathrm{CO\bar{O}},\gamma)\varphi^{(n)}(M,\alpha). \qquad \ldots 36)$$

Betrachtet man unsymmetrische Säuren und lässt die Annahme fallen, dass die Wirkungen der Substituenten sich gegenseitig nicht beeinflussen, so werden die Formeln complicierter. Dann sind die Factoren für COOH und $\mathrm{CO\bar{O}}$ in γ-Stellung nicht dieselben, wenn die Substitution in der Säure mit der Constante χ' oder in der Säure mit χ'' erfolgt. Man hat also bei Eintritt nur eines weiteren Substituenten:

$$
\begin{aligned}
k' &= \chi' f_1(\mathrm{COOH}, \gamma) f(M, \alpha) \\
k'' &= \chi'' f_2(\mathrm{COOH}, \gamma) f(M, \beta) \\
s' &= \chi'' \varphi_2(\mathrm{CO\bar{O}}, \gamma) \varphi(M, \beta) \\
s'' &= \chi' \varphi_1(\mathrm{CO\bar{O}}, \gamma) \varphi(M, \alpha).
\end{aligned} \qquad \ldots 37)
$$

Die **Beziehungen zwischen den f und φ** ergeben sich nun aus der Gleichung 12). Setzt man die Werte aus den Gleichungen 37) ein, so erhält man:

$$
\frac{\varphi(M, \alpha)}{\varphi(M, \beta)} = \frac{f(M, \alpha)}{f(M, \beta)} \cdot \frac{f_1(\mathrm{COOH}, \gamma)}{f_2(\mathrm{COOH}, \gamma)} \cdot \frac{\varphi_2(\mathrm{CO\bar{O}}, \gamma)}{\varphi_1(\mathrm{CO\bar{O}}, \gamma)} \cdot
$$

Das ist die allgemeinste Form der Beziehungen zwischen den Factoren.

Wenn aber die Factoren der Substituenten durch andere Substituenten nicht beinflusst werden, so wird $f_1(\mathrm{COOH}, \gamma) = f_2(\mathrm{COOH}, \gamma)$; ebenso werden die $\varphi(\mathrm{CO\bar{O}}, \gamma)$ gleich. In diesen Fällen lassen sich die Affinitätsconstanten der Säuren mit Hilfe von Factoren berechnen, die nur von der Natur und Stellung der Substituenten abhängen. In Wirklichkeit trifft das zwar fast nie genau, aber häufig annähernd zu. Sämmtliche Formeln, welche unter der Annahme der Unabhängigkeit der Factoren von anderen Substituenten aufgestellt sind, gelten daher nur für jene Säuren, deren Affinitätsconstanten sich aus von anderen Substituenten unabhängigen Factoren berechnen lassen, und unter der Voraussetzung, dass auch die $\varphi(\mathrm{CO\bar{O}}, \gamma)$ von anderen Substituenten unabhängig sind; überdies sind sie nur Näherungsformeln, da die zugrunde liegende Voraussetzung nur näherungsweise gilt.

Führt man also die Voraussetzung der Unabhängigkeit der Factoren von anderen Substituenten ein, so geht die obige Beziehung zwischen den f und φ über in

$$
\frac{\varphi(M, \alpha)}{f(M, \alpha)} = \frac{\varphi(M, \beta)}{f(M, \beta)} = C.
$$

(Diese Gleichung gilt auch, wenn die Factoren von anderen Substituenten nicht unabhängig, dafür aber die Säuren symmetrisch sind.)

Das heißt: Das Verhältnis zwischen den Factoren der ersten und zweiten Dissociationsstufe ist von der Stellung, in der der Substituent eintritt, unabhängig; es könnte aber von der Natur des Substituenten abhängen. Es lässt sich aber weiter zeigen, dass C gleich Eins gewählt werden muss, dass also die Factoren der ersten und zweiten Dissociationsstufe gleich sind.

Zu diesem Zwecke soll eine symmetrisch substituierte zweibasische Säure (man denke z. B. an β-Chlorglutarsäure) betrachtet werden. Geht man von der nicht substituierten einbasischen Säure (*n*-Buttersäure) aus, so hat man nach Formel 33) für die nicht substituierte zweibasische Säure (Glutarsäure) $\sigma = \frac{\chi}{2}\varphi(CO\bar{O},\gamma)$ und nach 36) für die substituierte zweibasische Säure $s = \frac{\chi}{2}\varphi(CO\bar{O},\gamma)\varphi(M,\beta)$. Man kann aber auch von der substituierten einbasischen Säure (β-Chlorbuttersäure) ausgehen, deren Dissociationsconstante χ_1 sei. Dann ist $\chi_1 = \chi f(M,\beta)$. Für die substituierte zweibasische Säure erhält man dann nach Gl. 33) $s = \frac{\chi_1}{2}\varphi(CO\bar{O},\gamma) = \frac{\chi}{2}f(M,\beta)\varphi(CO\bar{O},\gamma)$. Durch Gleichsetzung der beiden Ausdrücke für s folgt $f(M,\beta) = \varphi(M,\beta)$. In Worten ausgedrückt, ist der wesentliche Inhalt dieses Beweises folgender: Bei der Ableitung der Constanten der zweiten Dissociationsstufe substituierter Säuren aus den Constanten nicht substituierter einbasischer Säuren handelt es sich um eine Reihe von Multiplicationen. Die zu wählenden Factoren sind von der Reihenfolge der Multiplicationen unabhängig, wenn sie von der Gegenwart anderer Substituenten nicht abhängen. Daher ist es nicht zulässig, verschiedene Factoren anzuwenden, je nachdem die zu substituierende Verbindung bereits die Gruppe $CO\bar{O}$ enthält oder nicht.

Wo die gegenseitige Beeinflussung der Wirkung der Substituenten vernachlässigt werden kann, gilt also der Satz: Die Factoren für den Einfluss der Substituenten auf die Constanten der ersten und zweiten Dissociationsstufe sind gleich. Dieser Satz deckt sich nicht mit dem am Anfange dieses Abschnittes erwähnten Satze von Noyes, wie noch näher darzulegen sein wird. Zunächst soll er an der Hand

der Erfahrung geprüft werden, und zwar an den Beziehungen zwischen den Constanten der ersten und zweiten Dissociationsstufe derselben Säure, sowie an den Beziehungen der Constanten verwandter Säuren.

Für $f = \varphi$ bekommt man einfache Formeln, welche die **Beziehungen zwischen den Constanten der ersten und zweiten Dissociationsstufe** ausdrücken. Durch Multiplication der Gleichungen 26) und 30) erhält man

$$ks = \chi'\chi'' f(\mathrm{COOH}, \gamma)\,\varphi(\mathrm{CO\bar{O}}, \gamma)\,f^{(n)}(M, \alpha)\,f^{(n)}(M, \beta) \ldots 38)$$

Verwendet man die mit 10^6 multiplicierten Constanten, so hat man für Nitroterephtalsäure folgende Werte, welche gleich sein sollen (*ks* gef. bedeutet das Product der Constanten, *ks* ber. den auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Ausdruck):

ks gef. $= 18700 \times 200 = 374000$;
ks ber. $= 60^2 \times 2{\cdot}62 \times 0{\cdot}63 \times 103 \times 5{\cdot}75 = 352000$.

Ferner findet man mit meinen s-Werten:

	ks gef.	*ks* ber.
Oxyterephtalsäure......	121000	146000
Bromterephtalsäure	471000	325000

Die Übereinstimmung ist ausreichend. Andere prüfbare Fälle von unsymmetrischen Säuren finden sich in meinem Zahlenmateriale nicht.

Für symmetrische Dicarbonsäuren bekommt man einen sehr viel einfacheren Ausdruck, indem man Gleichung 35) durch Gleichung 36) dividiert. Das Ergebnis ist:

$$\frac{k}{s} = \frac{4 f(\mathrm{COOH}, \gamma)}{\varphi(\mathrm{CO\bar{O}}, \gamma)} \quad \ldots 39)$$

Die Formel sagt: B e i a l l e n s y m m e t r i s c h e n D i c a r b o n s ä u r e n, w e l c h e d i e C a r b o x y l e i n d e r s e l b e n S t e l l u n g h a b e n, h a t d a s V e r h ä l t n i s z w i s c h e n d e n

Constanten der ersten und zweiten Dissociationsstufe denselben Wert. Der Wert dieses Verhältnisses ist um so größer, je benachbarter die Carboxyle sind; denn bei ihrer Annäherung steigt $f(\mathrm{COOH}, \gamma)$ und sinkt $\varphi(\mathrm{CO\bar{O}}, \gamma)$.

Meine Zahlen liefern folgende Bestätigung für Formel 39):

Sulfodiessigsäure gibt $\frac{k}{s} = 27$, Sulfodipropionsäure 28.

Die Zahlen von Smith geben folgende Reihen: Malonsäure 1600, Äthylmalonsäure 2400, (*i*-Propylmalonsäure 3600), Heptylmalonsäure 1700, Octylmalonsäure 1500, Methylmalonsäure 1100, Dimethylmalonsäure 2500, (Benzylmalonsäure 3100). Mit Ausnahme der eingeklammerten Säuren ist die Übereinstimmung ausreichend. Ganz andere Werte geben jene substituierten Malonsäuren, deren Affinitätsconstanten nicht aus den Factoren berechnet werden können[1] und für die daher Formel 39) nicht gilt. Man findet Methyläthylmalonsäure 9000, Diäthylmalonsäure 41000, Dipropylmalonsäure 220000.

Ferner hat man Bernsteinsäure 29, Weinsäure 16 (dagegen *s*-Dimethylbernsteinsäuren 150 und 230); Glutarsäure 18, Dimethylglutarsäuren 39 und 33; Adipinsäure 16, Dimethyladipinsäuren 25. Die Übereinstimmung ist ausreichend.

Für das **Verhältnis der zweiten Dissociationsconstanten einer substituierten und einer nicht substituierten Dicarbonsäure** bekommt man eine Formel, indem man die Gleichung 30) durch Gleichung 28) dividiert und die χ mittels der Gleichungen 23) und 26) eliminiert. Man erhält

$$\frac{s}{\sigma} = \frac{\varkappa}{k} f^{(n)}(M, \alpha) f^{(n)}(M, \beta). \qquad \ldots 40)$$

Ist die nicht substituierte Säure symmetrisch, so erhält man außerdem aus den Gleichungen 33) und 34):

$$\frac{s}{\sigma} = \frac{2 f^{(n)}(M, \alpha) f^{(n)}(M, \beta)}{f^{(n)}(M, \alpha) + f^{(n)}(M, \beta)}. \qquad \ldots 41)$$

[1] Wegscheider, Über den Einfluss der Constitution auf die Affinitätsconstanten organischer Säuren. Monatshefte für Chemie, *23*, 308 (1902).

Ist auch die substituierte Säure symmetrisch,[1] so folgt aus den Gleichungen 33) und 36) unter Mitbenützung von 31) und 32) [wobei $f^{(n)}(M,\alpha) = f^{(n)}(M,\beta)$]:

$$\frac{s}{\sigma} = f^{(n)}(M,\alpha) = \frac{k}{\varkappa} \cdot \qquad \ldots 42)$$

Die Formeln für $\frac{s}{\sigma}$ können auch noch angewendet werden, wenn man zwar nicht die Constanten der nicht substituierten Säure kennt, wohl aber die Constanten zweier substituierter Säuren (s und s_1), die sich durch verschiedene Substitutionen von derselben Muttersubstanz ableiten. Dann ist $\frac{s}{s_1} = \frac{s}{\sigma} : \frac{s_1}{\sigma}$. Setzt man hier die Werte der Verhältnisse $\frac{s}{\sigma}$ aus 40), 41) oder 42) ein, so fallen die Constanten der nicht substituierten Säure heraus. Für symmetrische Dicarbonsäuren erhält man:

$$\frac{s}{s_1} = \frac{k}{k_1} \cdot \qquad \ldots 43)$$

Die Formeln 42) und 43) sagen: Bei symmetrischen Dicarbonsäuren, die sich nur durch die substituierenden Gruppen unterscheiden, verhalten sich die Constanten der zweiten Dissociationsstufe wie die der ersten.

Die Prüfung der Formeln für $\frac{s}{\sigma}$ an der Hand der Zahlen von Smith ergibt Folgendes:

Die substituierten Malonsäuren sind sämmtlich symmetrisch und sollen daher der Formel 42) gehorchen, wenn man $\varkappa$ und σ auf Malonsäure bezieht. Abweichungen sind wie immer bei jenen Säuren zu erwarten, deren Affinitätsconstanten sich nicht aus den Factoren berechnen lassen. Man findet:

---

[1] In diesem Falle gelten die Gleichungen $\frac{s}{\sigma} = \varphi^{(n)}(M,\alpha)$ und $\frac{k}{\varkappa} = f^{(n)}(M,\alpha)$, falls die Gleichheit der f und φ nicht vorausgesetzt werden kann. Man könnte daher aus Beobachtungen an symmetrischen Dicarbonsäuren die Verhältnisse $\varphi : f$ berechnen.



	$\frac{s}{\sigma}$	$\frac{k}{x}$
Methylmalonsäure	0·76	0·54
Äthylmalonsäure	0·54	0·8
i-Propylmalonsäure	0·35	0·8
Heptylmalonsäure	0·61	0·65
Octylmalonsäure	0·65	0·60
Benzylmalonsäure	0·49	1·0
Dimethylmalonsäure	0·31	0·48
αα-Tetramethylendicarbonsäure	0·30	0·52
Dagegen:		
αα-Trimethylendicarbonsäure	0·12	14
β-Benzoyl-*i*-bernsteinsäure	0·47	1·6
Methyläthylmalonsäure	0·17	1·0
Diäthylmalonsäure	0·18	5·0
Dipropylmalonsäure	0·05	7
Methylbenzylmalonsäure	0·12	1·7

Das Ergebnis der Rechnung entspricht, was die Größe der Abweichungen betrifft, in der überwiegenden Mehrzahl hinreichend den Erwartungen, zumal die $\frac{s}{\sigma}$ und $\frac{k}{x}$ sich auf verschiedene Temperaturen beziehen. Bedenklich ist es aber für die Factorentheorie, dass die Zahlen von Smith für monoalkylierte Malonsäuren ganz unzweideutig der Regel entsprechen, dass dem größeren k das kleinere s entspricht, während die Theorie das Gegentheil fordert. Ähnliches gilt für die alkylsubstituierten Glutarsäuren und Adipinsäuren.

Bei den symmetrisch substituierten Bernsteinsäuren zeigt sich qualitativ die von der Theorie verlangte Beziehung, indem dem größeren k das größere s entspricht. Ziffermäßige Übereinstimmung ist bei den symmetrisch dialkylierten Bernsteinsäuren nicht vorhanden und auch nicht zu erwarten, da sich die k nicht mit Hilfe der Factoren berechnen lassen. Die Weinsäure liefert $\frac{s}{\sigma} = 26$, $\frac{k}{x} = 15$. Der von mir corrigierte s-Wert (40) gibt $\frac{s}{\sigma} = 17$.

Berechnet man die Zahlen von Smith für monosubstituierte Bernsteinsäuren nach Formel 40) unter der Annahme, dass die für 25° abgeleiteten Factoren auch bei 100° gelten, so findet man:

	$\frac{s}{\sigma}$	$\frac{\varkappa}{k} f(M, \alpha) f(M, \beta)$
Äpfelsäure	3·6	3·2
Methylbernsteinsäure	0·70	0·95
Äthylbernsteinsäure	0·57	1·23
Propylbernsteinsäure	0·52	1·06

Die Übereinstimmung ist bei der Äpfelsäure gut, bei den Alkylbernsteinsäuren mangelhaft. Das letztere ist zu erwarten. Denn Alkyle in α-Stellung haben je nach der Constitution der Säure drei verschiedene Factoren und entsprechen daher nicht der Voraussetzung, dass die Factoren durch andere Substituenten nicht beeinflusst werden.

Die von mir gegebenen s-Werte stimmen mit den Formeln im ganzen etwas besser. Selbstverständlich dürfen nur Säuren herangezogen werden, deren k-Werte aus den Factoren berechenbar sind.

Die Formel 42) kann an der Sulfodiessigsäure und α-Sulfodipropionsäure geprüft werden. Man findet $\frac{s}{\sigma} = 0{\cdot}77$, $\frac{k}{\varkappa} = 0{\cdot}78$.

Im übrigen ist nur der Vergleich substituierter Säuren nach der aus Gleichung 40) folgenden Formel

$$s = \frac{k_1 f^{(n)}(M, \alpha) f^{(n)}(M, \beta)}{k f^{(n)}(M_1, \alpha_1) f^{(n)}(M_1, \beta_1)} s_1 \qquad \ldots 44)$$

möglich.

Bezieht man s_1, k_1 u. s. w. auf Chlorbernsteinsäure, so erhält man folgende Werte:

	$10^6 s$ berechnet	$10^6 s$ gefunden
Äpfelsäure	9·0	7·5
Weinsäure	71	45
Brombernsteinsäure	37	39
α-Äthylbrombernsteinsäure	38	36
β-Äthylbrombernsteinsäure	30	64
Brombrenzweinsäure	26	51

Die beiden letzten Säuren geben auch bei der Berechnung der k aus den Factoren keine Übereinstimmung und sind daher auszuscheiden. Außerdem ist aber auch bei der Weinsäure die Übereinstimmung mangelhaft, dagegen bei der Äpfelsäure, Brombernsteinsäure und Äthylbrombernsteinsäure gut.

Bezieht man ferner s_1 und k_1 auf Nitroterephtalsäure, so erhält man:

	$10^6 s$ berechnet	$10^6 s$ gefunden
Bromterephtalsäure	56	76
Oxyterephtalsäure	58	45

Entsprechend der Regel von Noyes verhalten sich die Sulfodiessigsäuren, die hydroxylierten Bernsteinsäuren und die substituierten Terephtalsäuren. Bei den halogensubstituierten Bernsteinsäuren und bei den Diglykolsäuren trifft weder die Regel von Noyes, noch die von Smith zu.

Im ganzen kann die **Übereinstimmung der Beobachtungen mit den Formeln** nicht als gut bezeichnet werden. Man kann daher nicht sagen, dass sie eine zweifellose Bestätigung für die den Formeln zugrunde liegende Annahme bilden, dass der Einfluss der Substitution bei den Dissociationsconstanten sowohl der ersten, als der zweiten Stufe durch Factoren ausgedrückt werden kann, welche im wesentlichen nur von der Natur und Stellung der Substituenten, aber nicht (oder nur wenig) von der Gegenwart anderer Substituenten abhängen.

Aber noch weniger kann gesagt werden, dass diese Annahme, die jedenfalls nur als eine Annäherung zu betrachten ist, auch für jene Fälle widerlegt sei, in denen sich die Factorentheorie für die Constanten der ersten Dissociationsstufe bewährt. Es kann nicht verkannt werden, dass in jenen Fällen, wo die Abhängigkeit der Factoren von anderen Substituenten dadurch auffällig zutage tritt, dass die Constanten der ersten Stufe von den berechneten stark abweichen, auch die hier gegebenen Gleichungen für die Constanten der zweiten Stufe sich als völlig ungiltig erweisen, dass sie dagegen in jenen Fällen, in denen allein ihre Giltigkeit erwartet werden kann, eine wenn auch sehr rohe Annäherung an die Thatsachen liefern. Die auch hier vorhandenen Abweichungen kommen vielleicht zu

einem erheblichen Theile auf Rechnung der Unsicherheit der benützten Constanten; im übrigen sind sie der wohl in allen Fällen vorhandenen Beeinflussung der Factoren durch andere Substituenten zuzuschreiben. Diese Beeinflussung bringt es auch mit sich, dass die Factoren für die erste und zweite Dissociationsstufe nie als genau gleich betrachtet werden dürfen; denn als beeinflussender Substituent erscheint für die erste Stufe COOH, für die zweite dagegen $CO\bar{O}$.

Über die **Natur der Beeinflussung der Factoren durch Substituenten** kann man sich bei den dialkylierten Malonsäuren eine anschauliche Vorstellung machen. Nimmt man an, dass die Carboxyle der Malonsäure einander umso näher rücken, je größer die Alkyle sind,[1] so muss durch diese Annäherung ein rasches Anwachsen der f(COOH) und eine Abnahme der $\varphi(CO\bar{O})$ bewirkt werden. Hiedurch ist die Thatsache, dass bei dialkylierten Malonsäuren die Constante der ersten Dissociationsstufe mit der Größe des Alkyls rasch wächst und dass gleichzeitig die Constante der zweiten Stufe abnimmt, auf die in anderen Fällen erwiesenen Regeln zurückgeführt, dass Annäherung der Carboxyle die f(COOH) erhöht und die $\varphi(CO\bar{O})$ erniedrigt. Umgekehrt wird man in der Chlormalonsäure eine größere Entfernung der Carboxyle anzunehmen haben als in der Malonsäure.

Unsere Structurformeln sind eben nur ein unvollständiger Ausdruck der Thatsachen. Wenn man bei den Factoren die Stellung nur im Sinne der Structurformeln berücksichtigt, so trägt man nicht allen thatsächlich vorhandenen Stellungsunterschieden Rechnung.

Schließlich ist noch zu erörtern, wie sich der Widerspruch zwischen den **Regeln von Smith und Noyes** aufklärt. Über die Fälle, bei denen die hier entwickelte Form der Factorentheorie völlig versagt, lässt sich nichts allgemeines sagen. Für jene Fälle, wo die Formeln dieses Abschnittes eine ausreichende Annäherung darstellen, gilt Folgendes:

---

[1] Eine ähnliche Annahme ist bereits von Bone und Sprankling (Transactions of the Chem. Soc., *77*, 1307) behufs Deutung der ersten Dissociationsconstanten alkylierter Bernsteinsäuren gemacht worden. (Anmerkung bei der Correctur.)



Die Theorie fordert die Giltigkeit des Satzes von Noyes für einen Fall, für den er von Noyes nicht aufgestellt wurde, nämlich für die Constanten der einzelnen Carboxyle. Für die beiden Carboxyle derselben Säure folgt das aus Gleichung 13) sogar unabhängig von der Factorentheorie. Für die einzelnen Carboxyle verschiedener substituierter Säuren mit gleicher Stellung der Carboxyle folgt es aus den Gleichungen 24) und 29) unter Berücksichtigung von $f(M, \alpha) = \varphi(M, \alpha)$. Man erhält $\frac{k'}{\varkappa'} = \frac{s''}{\sigma''} = f(M, \alpha)$.

Für die Gesammtconstanten der zweibasischen Säuren dagegen kann der Satz von Noyes nicht ausnahmslos gelten. Die Theorie fordert allerdings seine Giltigkeit für symmetrische Dicarbonsäuren [Formeln 42), 43)]. Für unsymmetrische Dicarbonsäuren dagegen gelten die Gleichungen 40) und 44); nach diesen ist das Verhältnis der Constanten der zweiten Dissociationsstufe zweier Dicarbonsäuren, von denen die eine als Substitutionsproduct der anderen aufgefasst werden kann, gleich dem reciproken Werte des Verhältnisses der Constanten der ersten Stufe, multipliciert mit einem von der Natur und Stellung der Substituenten abhängigen Factor. Von dem Werte dieses Factors hängt es ab, ob die Regel von Noyes oder von Smith zutrifft. Ist z. B. die nicht substituierte Säure symmetrisch, die substituierte unsymmetrisch und haben $f^{(n)}(M, \alpha)$ den Wert 0·2, $f^{(n)}(M, \beta)$ den Wert 1, so ist nach Gleichung 31) und 32) $\frac{k}{\varkappa} = 0{\cdot}6$ und nach Gleichung 41) $\frac{s}{\sigma} = 0{\cdot}33$. In diesem Falle gilt die Regel von Noyes. Ist dagegen $f^{(n)}(M, \alpha) = 0{\cdot}2$, $f^{(n)}(M, \beta) = 2{\cdot}8$, so ist $\frac{k}{\varkappa} = 1{\cdot}5$, $\frac{s}{\sigma} = 0{\cdot}37$, und es gilt die Regel von Smith.

Die Theorie verlangt also (für jene Säuren, auf die sie überhaupt anwendbar ist), dass symmetrische Dicarbonsäuren der Regel von Noyes gehorchen, während bei unsymmetrischen Säuren keine allgemeine Regel gilt. Die Erfahrung steht damit insoferne in Einklang, als sich die Regel von Smith in der That ebenso wie die von Noyes als nicht allgemein

giltig erweist; die Beispiele aus den von mir berechneten s-Werten entsprechen sogar überwiegend der Regel von Noyes. Dass Smith seine Regel in den meisten Fällen bestätigen konnte, liegt nur an der Einseitigkeit seines Versuchsmaterials.

Ich glaube sagen zu können, dass die Übertragung der Factorentheorie auf die Constanten der zweiten Dissociationsstufe immerhin geeignet ist, die Beziehungen zwischen diesen Constanten und der Constitution der Säuren einigermaßen aufzuklären; aber diese Beziehungen sind ziemlich verwickelt und nicht durch eine einfache Regel auszudrücken.

Zusammenfassung.

1. Es werden die allgemeinen Grundlagen der Theorie der stufenweisen Dissociation symmetrischer zweibasischer Säuren dargelegt.

2. Die moleculare Leitfähigkeit symmetrischer zweibasischer Säuren wird als Function der Concentrationen und Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen ausgedrückt.

3. Die Zahlen für die Wanderungsgeschwindigkeiten mehrwertiger Ionen sind von Annahmen über ihre Wertigkeit unabhängig. Es gibt daher keinen Unterschied zwischen äquivalenter und molecularer Wanderungsgeschwindigkeit. Die Gleichungen für die Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen aus den Überführungszahlen und Äquivalentleitvermögen bei unendlicher Verdünnung gelten in genau gleicher Form für einwertige oder mehrwertige Ionen und sind von Annahmen über die Wertigkeit der Ionen völlig unabhängig. Ferner wird die Beziehung zwischen der äquivalenten und molecularen Leitfähigkeit formuliert.

4. Die Wanderungsgeschwindigkeiten mehrwertiger Anionen der Carbonsäuren von größerer Atomzahl sind ebenso wie die der einwertigen Anionen im wesentlichen nur von der Zahl der Atome in der Molekel abhängig, dagegen nur wenig von deren Natur und Anordnung. Es wird eine Tabelle gegeben, welche gestattet, die Wanderungsgeschwindigkeiten zweiwertiger Anionen bei 25° C. aus der Atomzahl zu schätzen. Für Anionen von gleicher Atomzahl ist die Wanderungsgeschwindig-

keit umso größer, je größer ihre Wertigkeit ist. Unter der Annahme, dass die Zahl der Ladungen den Reibungswiderstand der Ionen nicht beeinflusst, fordert die Theorie, dass die Wanderungsgeschwindigkeiten mehrwertiger Anionen von gleicher (und nicht zu kleiner) Atomzahl proportional der Wertigkeit sind. In Wirklichkeit ist das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten kleiner als das der Wertigkeiten. Daher muss angenommen werden, dass der Reibungswiderstand unter sonst gleichen Umständen mit der Zahl der an einem Ion haftenden Ladungen steigt. Eine denkbare Erklärung dafür ist die, dass unter sonst gleichen Umständen infolge der Abstoßung gleichnamiger Ladungen das Volum eines Ions umso größer ist, je mehr Ladungen es enthält.

5. Es werden Formeln für die Berechnung der Concentrationen der ein- und zweiwertigen Ionen, sowie der Constanten der zweiten Dissociationsstufe aus Leitfähigkeitsmessungen an symmetrischen zweibasischen Säuren gegeben.

6. Es wird die Theorie der stufenweisen Dissociation unsymmetrischer zweibasischer Säuren entwickelt und gezeigt, dass die Ionenconcentrationen und die Constante der zweiten Dissociationsstufe auch in diesem Falle (und zwar sowohl aus der Leitfähigkeit der freien Säuren, als auch aus der Zuckerinversion durch die sauren Salze) in derselben Weise berechnet werden können wie bei symmetrischen Säuren, so lange es nur auf die Gesammtconcentration der einwertigen Ionen ankommt. Es wird die Beziehung zwischen der Gesammtconstante der Säure und den Constanten der einzelnen sauren Gruppen für die zweite Dissociationsstufe entwickelt. Ferner wird gezeigt, wie die Constanten der einzelnen sauren Gruppen einer unsymmetrischen zweibasischen Säure geschätzt werden können.

7. Es wird gezeigt, wie die Ionenconcentrationen und die molecularen Leitfähigkeiten für verschiedene Verdünnungen bei zweibasischen Säuren berechnet werden können, wenn die Constanten der beiden Dissociationsstufen bekannt sind.

8. Es werden die Constanten der zweiten Dissociationsstufe für 35 zweibasische und 4 dreibasische Säuren aus den vorliegenden Beobachtungen über das Leitvermögen berechnet.

9. Es wird der Einfluss der Beobachtungsfehler und der Fehler der in die Rechnung eintretenden Constanten auf die erhaltenen Dissociationsconstanten erörtert. Ferner werden die bei Anwendung von Näherungsformeln vorkommenden Fehler besprochen. Es wird gezeigt, dass die aus der Zuckerinversion bei 100° erhaltenen Werte der zweiten Dissociationsconstante unsicherer sind, als bisher angenommen wurde, da bei der Berechnung dieser Versuche die Affinitätsconstante bei 25° statt der bei 100° benützt wurde. Hiedurch können Fehler von 50% entstehen. Die Vernachlässigung des Dissociationsgrades des sauren Salzes bewirkt sehr viel geringere, aber immerhin auch merkbare Fehler. Mit Rücksicht auf die Ungenauigkeit nicht nur der aus der Leitfähigkeit der Säuren, sondern auch der aus der Zuckerinversion erhaltenen Werte und mit Rücksicht darauf, dass sich die vorliegenden Zahlen auf verschiedene Temperaturen beziehen, ist ihre Übereinstimmung ausreichend.

10. Es wird die Annahme gemacht, dass die Constanten der zweiten Dissociationsstufe für die einzelnen Carboxyle substituierter Dicarbonsäuren sich in ähnlicher Weise mit Hilfe von Factoren berechnen lassen, wie die Constanten der ersten Stufe. Diese Annahme führt zur Aufstellung von Factoren für negativ geladenes $CO\bar{O}$ als Substituent, da in einwertigen Ionen mehrbasischer Carbonsäuren diese Gruppe als Substituent betrachtet werden kann. Es werden Zahlenwerte zur Kennzeichnung der Größenordnung dieser Factoren gegeben.

Für jene Dicarbonsäuren, deren Affinitätsconstanten sich mit Hilfe von Factoren berechnen lassen, die nur von der Natur der Substituenten und ihrer Stellung zu den Carboxylen, aber nicht von der Gegenwart anderer Substituenten abhängen, wird gezeigt, dass die Factoren für den Einfluss der Substituenten auf die Constanten der zweiten Dissociationsstufe den Factoren der ersten Dissociationsstufe gleich sein müssen. Dieser Satz gilt nur näherungsweise, da auch die Berechnung der Affinitätsconstanten nur näherungsweise möglich ist. Aus ihm ergeben sich einfache Formeln für die Beziehungen zwischen den Constanten der ersten und zweiten Dissociationsstufe an derselben Säure, sowie für die Verhältnisse der zweiten Dissociationsconstanten substituierter und nicht substituierter

Dicarbonsäuren. Die Prüfung dieser Formeln an den Beobachtungen ergibt, dass eine rohe Annäherung erzielt wird; daher können die zugrunde liegenden Annahmen als näherungsweise richtig angesehen werden.

Die bei dialkylierten Malonsäuren auftretende Beeinflussung der Factoren durch die anderen vorhandenen Substituenten lässt sich als eine Lageänderung der Carboxyle beim Eintritte von Alkylen auffassen. Die Structurformeln erweisen sich demnach als ein unvollständiger Ausdruck für die gegenseitige Stellung der einzelnen Gruppen in der Molekel.

Aus den gemachten Annahmen ergibt sich, dass weder die von Noyes, noch die von Smith aufgestellte Regel über den Einfluss der Constitution auf die Constanten der zweiten Dissociationsstufe allgemein giltig sein kann. In der That ergeben auch die Beobachtungen, dass dieser Einfluss nicht durch eine einfache Regel dargestellt werden kann.

Über den Metaldehyd

von

Dr. **Walther Burstyn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1902.)

Während die Untersuchungen über die Moleculargröße des Paraldehydes übereinstimmend ergeben haben, dass derselbe aus drei Molecülen Acetaldehyd besteht, ist man bezüglich der Structur des Metaldehydes noch zu keinem sicheren Ergebnisse gelangt.

Am verbreitetsten scheint die Annahme zu sein, dass der Metaldehyd ebenso wie der Paraldehyd trimolecular und mit letzterem stereoisomer ist. Zu diesem Ergebnis kamen Hanriot und Oeconomides (Ch. C., 1881, 682) durch Dampfdichtenbestimmung und Orndorff und White (Ch. C., 1894, I, 491) sowohl mittels dieser als der kryoskopischen Methode. Hingegen erhielt Zecchini (Ch. C., 1892, II, 647) nach beiden Beckmann'schen Verfahren höhere Moleculargewichte.

Auf Anregung des Herrn Dr. C. Pomeranz, dem ich außerdem für viele Rathschläge, welche er mir während meiner Arbeit ertheilt hat, zu Dank verpflichtet bin, beschäftigte ich mich mit dem Studium des Metaldehydes und untersuchte insbesondere die bisher angewendeten Bestimmungsmethoden auf ihre Richtigkeit und die Möglichkeit ihrer Anwendung.

Darstellung des Metaldehydes.

Den zu den Versuchen benöthigten Metaldehyd stellte ich nach Kekulé und Zincke (A., 162, 145) durch Einleiten

von wenig Salzsäuregas in stark abgekühlten Acetaldehyd dar; das durch Filtrieren gewonnene Product wurde mit reinem Aldehyd nachgewaschen und außerdem kurz vor der Verwendung nochmals durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol und Waschen mit kaltem trockenen Benzol gereinigt. Der so erhaltene Metaldehyd ist rein weiß, sehr leicht und flockig und zeigte, durch über ein Jahr im Exsiccator aufgehoben, weder eine Gewichtsabnahme, noch irgend eine Veränderung im Aussehen; Bildung von Paraldehyd war nie zu bemerken.

Löslichkeit des Metaldehydes.

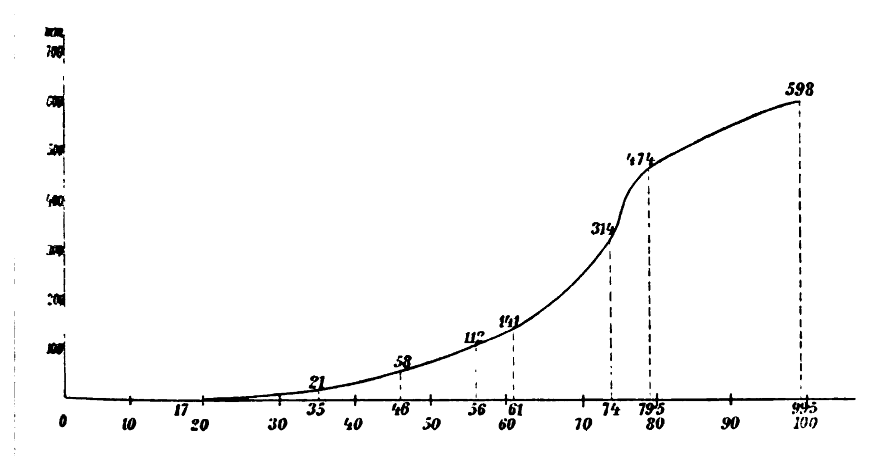
Metaldehyd ist in der Kälte in allen Lösungsmitteln fast unlöslich. Eine gesättigte Benzollösung zeigt z. B. eine Schmelzpunktserniedrigung von nur 0·02°, woraus sich eine Löslichkeit von weniger als $^1/_{10}$% berechnet. Auch bei 20° ist die Löslichkeit noch gering und beträgt für Äthylenbromid circa $^1/_4$%, ebenso für Eisessig, Aceton und Chloroform. Äther und Schwefelkohlenstoff lösen auch beim Siedepunkte fast gar nichts, Phenol und Thymol hingegen beim Schmelzpunkte über 3%. Siedendes Chloroform löst ungefähr ebensoviel, siedendes Aceton etwas weniger. Bei circa 80° lösen Eisessig, Alkohol, Benzol, Paraldehyd, Äthylenbromid, Phenol und Thymol in zunehmendem Grade; jedoch ist bei dieser Temperatur die Zersetzung schon merklich. In Wasser ist Metaldehyd selbst bei 100° unlöslich.

Tension des gesättigten Metaldehyddampfes.

Die Tensionscurve des gesättigten Metaldehyddampfes oder vielmehr die Gleichgewichtsdruckcurve zwischen Metaldehyd und seinen Zersetzungsproducten wurde im Hofmann-schen Apparate bestimmt. Die Herstellung eines unveränderten Standes der Quecksilbersäule erforderte jedesmal ein durch mehrere Stunden andauerndes Erhitzen des Apparates. Nachstehende Tabelle enthält auch die nach der Abkühlung abgelesenen Werte, aus welchen man ersieht, dass selbst bei verhältnismäßig niederer Temperatur schon ein wenn auch geringer Zerfall des Metaldehydes eintritt.

Heiz-flüssigkeit	Abgelesener Stand im Rohre *mm*	Temperatur der warmen	Temperatur der kalten	Länge der warmen	Länge der kalten	Auf 0° reducierter Stand des Rohres	Auf 0° reducierter Stand des Barometers	Tension *mm*
		Quecksilbersäule						
—	745·4	17	17	—	—	743·3	746·9	3·6
Äther	724·7	35	19	545	180	721·3	742·3	21
—	732·0	15	15	—	—	730·2	738·5	8·3
Schwefelkohlenstoff	681·9	46	18·5	502	180	677·9	735·8	58
—	725·0	13·5	13·5	—	—	723·4	738·6	15
Aceton	620·8	56	16	451	170	616·3	728·5	112
—	712·3	20·5	20·5	—	—	709·[illegible]	736·1	26
Chloroform .	609·7	61	18	440	170	605·0	746·2	141
—	733·5	16·5	16·5	—	—	731·5	748·4	17
Essigäther ..	447·8	74	20	278	170	444·0	758·2	314
—	729·3	14	14	—	—	727·6	749·9	22
Benzol	283·0	79·5	18·5	123	160	281·8	755·5	474
—	584	18	18	—	—	582·3	747·3	165
Wasser	149	99·5	30	49	100	148·3	746·4	598
—	508	19·5	19·5	—	—	506·4	746·8	240

Die Tensionscurve hat also folgende Gestalt:



Der weitere Verlauf derselben war im Hofmann'schen Apparate nicht mehr bestimmbar. Ein mittels Compressionsmanometer ziemlich roh vorgenommener Versuch ergab, dass der Metaldehyd bei circa 130° die Tension einer Atmosphäre hat.

Wie man aus den am Hofmann'schen Apparate nach dem Erkalten abgelesenen Drucken ersieht, ist ein stärkerer Zerfall des Metaldehydes erst bei 80° und darüber bemerkbar; dieser Temperatur entspricht auch der Wendepunkt in der obigen Tensionscurve.

Dampfdichtenbestimmungen.

Da die Kenntnis der Dampfdichtenisotherme unter gewissen Voraussetzungen die definitive Feststellung der Moleculargröße des Metaldehydes ermöglicht hätte, nahm ich Dampfdichtenbestimmungen nach Hofmann mit zunehmenden Substanzmengen vor.

Als Heizflüssigkeit benützte ich Anilin, nachdem bei Benzol und auch bei Toluol die erste aufgestiegene Pastille an einem Tage nicht zum Verdampfen zu bringen war. Die Pastillen wickelte ich, um sie beim Einbringen vor Abbröckeln zu schützen, in Silberfolie, die sich nach einigen Secunden in Quecksilber löste. Das Barometerrohr besaß oben eine Erweiterung von ungefähr 125 cm^3.

Die Ergebnisse zweier Reihen von Bestimmungen zeigen die nachstehenden zwei Tabellen.

I.

Heizflüssigkeit: Anilin.
Heiztemperatur: 182°.

Druckcorrectur = Hg-Tension + Fehler
= 14·8—15·1 *mm*.
Länge der kalten Quecksilbersäule = 120 *mm*.

Substanzgewicht neu eingebracht	Substanzgewicht zusammen	Abgelesener Stand im Rohre *mm*	Temperatur der kalten Quecksilbersäule	Auf 0° reducierter Stand des Rohres	Auf 0° reducierter Stand des Barometers	Tension *mm*	Reducierte Tension *mm*	Dampfvolum *cm*³	Dampfdichte
nicht angeheizt		751·0	22	748·3	748·6	0·3	—	—	—
0	0	749·0	35	730·2	745·0	14·8	0	110	—
0·0153	0·0153	684·1	36	667·1	744·8	77·7	62·9	127·8	26·9
0·0153	0·0306	632·0	37	616·5	744·7	128·2	113·4	140·2	27·2
0·0222	0·0528	565·0	37	551·4	744·7	193·3	178·5	156·0	26·8
0·0117	0·0645	532·5	37	520·0	744·5	224·5	209·7	163·5	26·6
0·0158	0·0803	493·3	38	481·8	744·5	262·7	247·8	172·6	26·6
0·0162	0·0965	456·6	38	446·1	744·5	298·4	283·5	181·0	26·6
nicht angeheizt		544·2	23·5	442·1	745·4	303·3	302·7	161·6	—
0	0·0965	455·0	33	444·8	744·3	299·5	284·6	182·2	26·5
0·0301	0·1266	390·0	36	381·5	744·3	362·8	347·9	197·0	26·2
0·0291	0·1557	333·7	36	326·9	744·3	417·4	402·4	209·6	26·1
0·0265	0·1822	284·0	38	278·6	744·3	465·7	450·7	220·6	25·9
nicht angeheizt		418·5	24	417·0	747·0	330·0	329·3	190·5	—
0	0·1822	283·8	37	278·4	747·0	468·6	453·6	220·7	25·8
0·0095	0·1917	266·7	38	261·7	747·0	485·4	670·3	224·4	25·5
0·0231	0·2148	226·5	38	222·7	746·8	524·0	509·0	233·2	25·2
0·0192	0·2340	194·5	38	191·7	746·8	555·1	540·0	240·2	25·5
0·0089	0·2429	179·3	38	176·9	746·4	569·5	554·4	243·5	25·5
0·0123	0·2552	168·0	38	165·9	746·2	580·3	565·2	249·5	26·1

II.

Heizflüssigkeit: Anilin. Druckcorrectur = Hg-Tension + Fehler
Heiztemperatur: 182°. = 10·2—10·7 *mm*.
Länge der kalten Quecksilbersäule: 110—120 *cm*.

Substanzgewicht		Abgelesener Stand im Rohre	Temperatur der kalten Quecksilbersäule	Auf 0° reducierter Stand des		Tension	Reducierte Tension	Dampfvolum	Dampfdichte
neu eingebracht	zusammen	*mm*		Rohres	Barometers	*mm*	*mm*	cm^3	
nicht angeheizt		746·5	26	743·4	743·5	0·1	—	—	—
0	0	753·0	32	733·9	744·1	10·2	0	—	—
0·0419	0·0419	592·0	34	577·4	744·4	167	156·8	149·4	25·3
0	0·0419	593·8	30	579·4	746·8	167·4	157·1	149·0	25·3
0·0424	0·0843	489·0	32	477·8	746·2	268·4	258·0	173·5	26·6
0	0·0843	488·0	30	476·8	744·7	267·9	257·4	173·3	26·7
0·0269	0·1112	425·0	32	415·5	744·7	329·2	318·6	187·7	26·3
0·0218	0·1330	380·0	34	371·8	744·3	372·5	361·8	198·0	26·3

Beim Erkalten condensierte sich nur ganz wenig Metaldehyd wieder zurück; das Zerfallsproduct bestand, wie beim Öffnen des Rohres auch durch den Geruch erkennbar war, nur aus Acetaldehyd.

Die so gefundenen Dampfdichten nähern sich so sehr der Dichte einfachen Acetaldehyddampfes, dass an eine rechnerische Verwertung derselben trotz ihrer relativen Genauigkeit nicht gedacht werden kann. Die von Hanriot und Oeconomides, sowie von Orndorff und White angewendete Methode, aus dem nach dem Erkalten abgelesenen Dampfvolumen durch Subtraction des berechneten Gewichtes die Menge reinen Metaldehyddampfes bei 182° und daraus dessen Dichte zu berechnen, muss also, abgesehen davon, dass sie theoretisch nicht einwandfrei ist, zu ungenauen Werten führen.

Versuche im Einschmelzrohre.

Durch Versuche wurde festgestellt, dass Metaldehyd, auf circa 200° im geschlossenen Rohre erhitzt, sich vollständig in Aldehyd zurückverwandelt. Paraldehyd kann dabei primär nicht auftreten, denn durch Erhitzen von Paraldehyd allein auf dieselbe Temperatur konnte Aldehyd nicht erhalten werden.

Als bei einem Versuche eingeschmolzener Metaldehyd einer noch höheren Temperatur ausgesetzt worden war, zeigten sich nach dem Erkalten im Rohre zwei Flüssigkeitsschichten, deren eine farbloses Wasser war, während die zweite, leichtere, schwarzbraune Färbung besaß; der entstandene Gasdruck im Rohre war außerordentlich stark. Als ich zur Controle noch sechs Röhren, theils mit Aldehyd, theils mit Paraldehyd, theils mit Metaldehyd beschickt, auf 230 bis 250° erhitzte, explodierten alle bis auf eine, welche aus sehr starkwandigem englischen Wasserstandsrohrglase verfertigt war und Acetaldehyd enthalten hatte. Auf 100° erkaltet, enthielt sie eine homogene gelbliche Flüssigkeit, die sich bei Zimmertemperatur in Wasser und eine rothgelbe dickflüssige Schichte theilte, welch letztere noch gelbe Flocken enthielt; die Volumscontraction der Flüssigkeit betrug gegen 20%; Überdruck war kaum vorhanden. Die Producte wurden nicht untersucht; nur Crotonaldehyd wurde durch den Geruch constatiert.

Metaldehyd, im Einschmelzrohre mit einem bedeutenden Überschusse von Zinkmethyl behandelt, wurde selbst bei 100° nicht angegriffen, was als Beweis für die Abwesenheit von Hydroxyl- und Carbonylgruppen im Molecül angesehen werden kann.

Bestimmungen im Beckmann'schen Apparate.

I. Siedepunktsmethode.

Als Lösungsmittel wurde Chloroform, Benzol und Paraldehyd versucht. In allen Fällen ergaben sich unregelmäßige Siedepunktserhöhungen, die sich wohl dadurch erklären lassen, dass der Metaldehyd einerseits in Aldehyd dissociiert, anderseits dieser im Kühler nicht ganz zurückgehalten wird. Paraldehyd erwies sich als Lösungsmittel überhaupt ungeeignet, weil trotz

sorgfältiger Reinigung durch wiederholtes Ausfrieren sein Siedepunkt um einige Hundertelgrade variiert. Als Constante desselben wurde 44 bis 45° durch mehrere Versuche bestimmt.

II. Gefrierpunktsmethode.

Benzol und Äthylenbromid sind wegen des oben erwähnten geringen Lösungsvermögens unverwendbar, so dass Phenol und Thymol benützt werden musste. Die nachfolgenden Zahlen sind die Mittelwerte von wenigstens je vier Bestimmungen, die bei verschiedenen Überkaltungsgraden ausgeführt wurden.

Substanzgewicht		Concentration in Procenten	Abgelesener Schmelzpunkt	Schmelzpunkts-erniedrigung	Moleculargewicht	Mol. Gew. / 44 ($44 = C_2H_4O$)
neu eingebracht	zusammen					
1. 15·99 *g* Phenol. Constante = 70°.						
—	—	—	4·23	—	—	—
0·0904	0·0904	0·565	3·93	0·30	132	3·0
0·0902	0·1806	1·13	3·70	0·53	149	3·4
0·1360	0·3166	1·95	3·33	0·90	154	3·5
2. 15·49 *g* Phenol. Constante = 70°.						
—	—	—	4·18	—	—	—
0·0507	0·0507	0·325	4·005	0·175	131	2·95
0·0949	0·1456	0·94	3·74	0·44	149	3·4
0·1477	0·2933	1·89	3·32	0·86	154	3·5
0·0946	0·3879	2·50	3·065	1·115	157	3·55
3. 12·37 *g* Phenol. Constante = 70°.						
—	—	—	4·20	—	—	—
0·1940	0·1940	1·57	3·49	0·71	155	3·5
4. 26·44 *g* Thymol. Constante = 92°.						
—	—	—	5·74	—	—	—
0·1123	0·1123	0·425	5·48	0·26	150	3·4
0·1391	0·2514	0·95	5·19	0·55	159	3·6

Die erhaltenen Werte stimmen mit Zecchini's Angaben (Ch. C., 1892, II, 647) ungefähr überein; die gefundenen Moleculargewichte liegen zwischen dem drei- und vierfachen desjenigen des Acetaldehydes und nehmen mit steigender Concentration zu. Da aber infolge der partiellen Dissociation des gelösten Metaldehydes zu Acetaldehyd für das Moleculargewicht ein zu kleiner Wert gefunden werden muss, darf man aus den kryoskopischen Bestimmungen mit ziemlicher Sicherheit auf einen quadrimolecularen Bau des Metaldehydmolecüls schließen.

Autoxydationsproducte des Anthragallols

(II. Mittheilung)

von

M. Bamberger und **A. Praetorius.**

(Mit 2 Textfiguren.)

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. April 1902.)

In unserer ersten, diesen Gegenstand betreffenden Mittheilung[1] haben wir gezeigt, dass beim Durchleiten von Luft durch eine alkalische Lösung von Anthragallol ein schön krystallisierendes Product erhalten wird, das große Übereinstimmung mit der von C. Liebermann auf dem Wege der Synthese erhaltenen Oxy-α-naphtochinonessigsäure[2] zeigt, ein Umstand, der uns veranlasste, zu untersuchen, ob unser Product mit der Liebermann'schen Substanz identisch sei, und es wurde zur Entscheidung dieser Frage eine größere Menge des Autoxydationsproductes dargestellt.

Zur Gewinnung des letzteren löst man Anthragallol in der ungefähr hundertfachen Menge einer 3- bis 3·5procentigen Kalilauge auf und lässt die Flüssigkeit im Apparate so lange circulieren, bis die grüne Farbe der Lösung in eine schön rothe übergegangen ist. Die Zeitdauer bis zum Eintritte der Rothfärbung hängt neben der Schnelligkeit der Circulation noch insbesondere von der Belichtung ab. Außerordentlich beschleunigend wirkt directes Sonnenlicht, in welchem die Reaction

[1] Monatshefte für Chemie, *22* (1901), 587.

[2] B., *33* (1900), 572.

schon in einigen Minuten beendet ist. Bei diffuser Beleuchtung tritt die vollständige Rothfärbung nach mehreren Stunden ein, beim Stehen in offener Schale unter gleicher Belichtung nach ungefähr einem Tage.

Längeres Verweilen im Apparate schadet nicht sonderlich, da es sich zeigte, dass die alkalische Lösung der Säure in Sauerstoffatmosphäre diesen während eines Tages nicht merklich absorbierte.

Höhere Alkaliconcentrationen vermindern erheblich die Ausbeute an Oxydationsproduct. Mit einer zehnprocentigen Kalilauge entstand schon in der alkalischen Lösung ein feinnadeliger Niederschlag eines grünlichen Körpers, der jedoch nicht weiter untersucht wurde. Zur Oxydation diente der in Fig. 1 ersichtlich gemachte Apparat, dessen Zusammenstellung aus der Zeichnung ohneweiters zu entnehmen ist.

Nachdem das Rohr *P* mit der Pumpe verbunden ist und gesaugt wird, steigt aus dem die alkalische Lösung enthaltenden Reservoir *R* die Flüssigkeit in den Röhren *A*, *D* und *F* gleich hoch und so lange, bis soviel der Flüssigkeit aus dem Reservoire aufgesaugt ist, dass der untere Theil von *A* den Flüssigkeitsspiegel berührt, von welchem Augenblicke an nun Flüssigkeit und Luft durch *A* zugleich eingesaugt

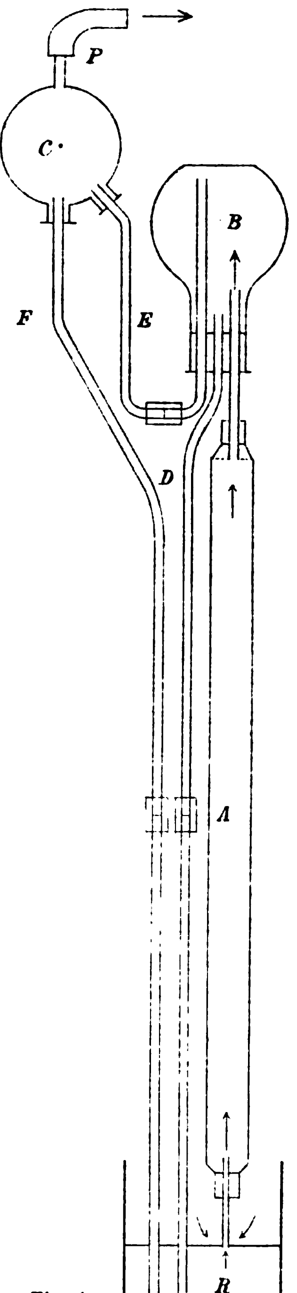


Fig. 1.

werden. Durch in *A* befindliche, kurz abgeschnittene Glasröhrchen wird die Luft zu feiner Vertheilung gebracht.

Im Gefäße *B* trennt sich das Flüssigkeit-Luftgemisch; die Flüssigkeit rinnt durch *D* ins Reservoir zurück, weil die volle Flüssigkeitssäule in *D* specifisch schwerer ist als die in *A* befindliche Säule des Luft-Flüssigkeitsgemisches.

Durch *E* wird die Luft nach *C* gesaugt und gelangt von da aus in die Pumpe. Wenn die Schaumentwicklung stark ist, wird *B* damit vollständig gefüllt und der Schaum nach *C* übergerissen, wird hier wieder zu Flüssigkeit, welche durch *F* ebenfalls nach *R* abfließt.

Bei schwachem Saugen »athmet« der Apparat, die Flüssigkeit fließt durch *D* stoßweise ab und man kann das Schwingen der Flüssigkeitsoberfläche in *R* deutlich sehen. Bei stärkerem Saugen functioniert der Apparat gleichmäßig. Der Abfluss durch *D* ist verhältnismäßig stark, was man beobachten kann, wenn man *D* wenig über den Spiegel im Reservoire hebt.

Die durch die Function des vorstehend beschriebenen Apparates erhaltene oxydierte Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, worauf sich Flocken eines braunen, nicht krystallisiert zu erhaltenden Körpers ausscheiden, der vorläufig nicht weiter untersucht wurde.

Es hat sich hiebei als sehr zweckmäßig erwiesen, die angesäuerte Lösung behufs gründlicher Abscheidung dieses braunen Körpers mehrere Tage stehen zu lassen, da das Autoxydationsproduct sich von dem braunen, harzigen Körper, wenn man sofort filtriert und ausäthert, nicht oder nur schwierig trennen lässt.

Mit Beobachtung dieser Vorsicht gelingt es, durch Ausschütteln mit Äther ungefähr $8^0/_0$ der angewandten Anthragallolmenge an dem Autoxydationsproducte zu erhalten, das, durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und der Elementaranalyse unterworfen, folgende Zahlen ergab:

0·3426 *g* Substanz gaben 0·7770 *g* Kohlensäure und 0·1154 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8O_5$
C	61·85	62·07
H	3·74	3·45

Daraus ergibt sich die Richtigkeit der Formel $C_{12}H_8O_5$.

Auch die in der ersten Abhandlung angegebenen Verbrennungen stimmen mit den aus der Formel $C_{12}H_8O_5$ berechneten Resultaten besser überein als mit den aus $C_{12}H_{10}O_5$ erhaltenen, wie folgt:

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{12}H_{10}O_5$	$C_{12}H_8O_5$
C	61·84	61·81	61·54	62·07
H	4·05	4·00	4·27	3·45

Der mit Dimethylsulfat bereitete Ester, dessen Darstellung bereits in der I. Mittheilung beschrieben wurde, schmolz vollständig gereinigt bei 144° und gab, der Analyse unterzogen, nachstehende Zahlen:

I. 0·3009 *g* Substanz gaben 0·6937 *g* Kohlensäure und 0·1287 *g* Wasser.

II. 0·3460 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3182 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_7O_5.CH_3$
	I.	II.	III.	
C	62·9	—	—	63·41
H	4·06	—	—	4·07
CH_3	—	5·87	5·67 [1]	6·09

Ferner wurde die Bestimmung der Basicität der in Frage stehenden Substanz nach der Methode von Fuchs vorgenommen, welche folgende Zahlen ergab:

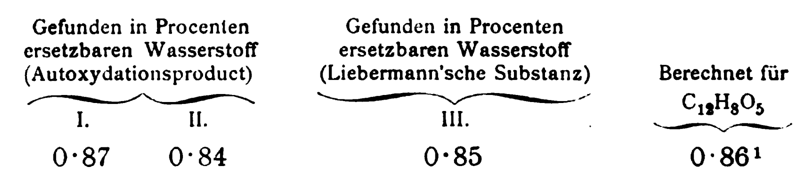
---

[1] Die Zahl 5·67 stammt von einer Bestimmung, die bereits in der I. Mittheilung angeführt wurde.

I. 0·0558 *g* Substanz, aus Anthragallol gewonnen, entwickeln bei einem Drucke $B = 740 \cdot 5$ *mm* und einer Temperatur $T = 19°$ an feuchtem Schwefelwasserstoff 12 cm^3.

II. 0·0906 *g* Substanz, aus Anthragallol gewonnen, entwickeln bei einem Drucke $B = 756$ *mm* und einer Temperatur $T = 20°$ an feuchtem Schwefelwasserstoff 18·8 cm^3.

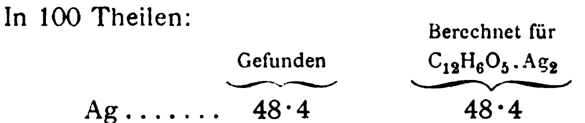
III. 0·0424 *g* Substanz, nach Liebermann synthetisch dargestellt, entwickeln bei einem Drucke $B = 748$ *mm* und einer Temperatur $T = 18 \cdot 6°$ an feuchtem Schwefelwasserstoff 9·00 cm^3.



Gefunden in Procenten ersetzbaren Wasserstoff (Autoxydationsproduct)		Gefunden in Procenten ersetzbaren Wasserstoff (Liebermann'sche Substanz)	Berechnet für $C_{12}H_8O_5$
I.	II.	III.	
0·87	0·84	0·85	0·86[1]

Die auf die Formel $C_{12}H_6O_5Ag_2$ umgerechnete Analyse des Silbersalzes, welche in der ersten Mittheilung auf die muthmaßliche Formel $C_{12}H_8O_5Ag_2$ bezogen war, ergibt:

In 100 Theilen:



	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_6O_5.Ag_2$
Ag	48·4	48·4

Weiters wurde durch Kochen der mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung der Säure mit Bleiacetat das Bleisalz, ein schön rothes Pulver, dargestellt und ergab, der Analyse unterzogen, nachstehende Zahlen:

0·5622 *g* Substanz gaben 0·3915 *g* Bleisulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_6O_5.Pb$
Pb	47·57	47·37

[1] Soweit Fuchs die Untersuchung über Oxysäuren durchgeführt hat (Monatshefte für Chemie, *9* [1888], 1143), wird bei denselben bei der Einwirkung von Alkalisulfhydraten nur der Wasserstoff der Carboxylgruppe ersetzt. Nach obigen Resultaten ist man gezwungen, anzunehmen, dass in diesem Falle auch der Wasserstoff der Hydroxylgruppe substituiert wird, was wohl dem Einflusse der Ketogruppen zuzuschreiben wäre.

Um die Identität des aus Anthragallol durch Autoxydation erhaltenen Körpers mit der von C. Liebermann[1] aus Bromnaphtochinonmalonester dargestellten Oxy-α-naphtochinonessigsäure völlig sicher zu stellen, wurde letztere von uns synthetisch dargestellt und aus Alkohol in sehr schönen Krystallen erhalten, welche krystallographisch zu untersuchen und mit unserem Autoxydationsproducte zu vergleichen Herr Prof. Becke die große Güte hatte.

Auf unsere Anfrage hat Herr Prof. C. Liebermann seine Zustimmung zur krystallographischen und spectroskopischen Untersuchung seiner Oxy-α-naphtochinonessigsäure zum Zwecke der Identificierung mit dem Autoxydationsproducte gegeben und uns zugleich eine Probe seiner Substanz übersendet, wofür wir ihm den besten Dank aussprechen.

Herr Prof. Becke theilt Folgendes mit:

»Die beiden übergebenen Proben sind krystallographisch gleichartig.

Die Krystalle sind monoklin prismatisch. Die vorherrschenden Formen (100), (110), (011); untergeordnet, und nur an den

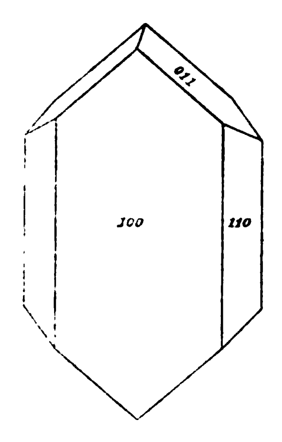


Fig. 2.

größeren durch Autoxydation dargestellten Krystallen treten auf: (010), (001), ($\bar{1}$11), (012). Der Habitus der Krystalle ist tafelig nach (100).

[1] B., *33* (1900), 572.

Die Elemente, abgeleitet aus folgenden Mittelwerten:

100.110 = 39° 13', 010.011 = 50° 32', 100.011 = 75° 48'

sind:

$\beta = 108° 32'$, $a:b:c = 0·8558:1:0·8635$.

Winkeltabelle.

	Gemessen	Berechnet
100.110	39° 7'	39° 13'
110.010	50 53	50 47
110.1$\bar{1}$0	78 36	78 26
110.$\bar{1}$10	101 15	101 34
010.011	50 47	50 32
001.011	39 28	39 28
011.0$\bar{1}$1	79 12	78 56
011.01$\bar{1}$	100 30	101 4
100.011	75 54	75 48
$\bar{1}$00.011	104 18	104 12
$\bar{1}$00.$\bar{1}$11	61 41	61 11
$\bar{1}$11.011	42 42	43 1
100.$\bar{1}$11	118 34	118 49

Die Krystalle zeigen keine merkliche Spaltbarkeit. In optischer Beziehung zeigt sich auf 100 gerade Auslöschung und im Konoskope ein monosymmetrisches Interferenzbild, welches darauf schließen lässt, dass die Ebene der optischen Axen parallel der Symmetrie-Ebene liegt. Im Raume zwischen den Flächen 100 und 001 tritt eine der optischen Axen, zwischen 100 und 00$\bar{1}$ die Mittellinie α aus. Der Abstand der Axe von der Normalen 100 ist so groß, dass das Axenbild erst mit dem Fuess'schen Axenwinkelobjective sichtbar wird.

Die Doppelbrechung ist sehr stark; Pleochroismus ist durch 100 nicht erkennbar. Farbe dunkel honiggelb.«

Ferner hatte Herr Hofrath J. M. Eder die große Güte, beide Substanzen spectroskopisch zu untersuchen. Er theilt Folgendes mit:

»Die von den Herren M. Bamberger und A. Praetorius durch Autoxydation hergestellte Oxy-α-naphtochinonessig-

säure wurde von mir spectralanalytisch untersucht und speciell mit dem von Herrn Prof. Liebermann synthetisch erhaltenen Präparate verglichen. Da die freie Säure in ihren hellgelben Lösungen kein charakteristisches Absorptionsspectrum zeigt, so gieng ich zum Kalisalze dieser Verbindung über. Es wurde durch Auflösen von 0·05 *g* der Oxynaphtochinonessigsäure in 24 cm^3 Ätzkalilösung (1 : 1000) hergestellt. Diese concentrierte, intensiv orangerothe Lösung wurde mit Wasser verdünnt und auf diese Weise klare orangegelbe Lösungen von der Concentration 1 : 1000 (d. i. 1 *g* Substanz im Gesammtvolumen von 1 *l*), 1 : 5000 und 1 : 10.000 hergestellt.

Zunächst wurden die beiden verschiedenen Präparate colorimetrisch in einem Colorimeter nach C. H. Wolf (bezogen von Krüss in Hamburg) untersucht[1] und keinerlei Unterschied im Färbevermögen constatiert, sondern es zeigte sich Farbengleichheit.

Das Absorptionsspectrum der wässerigen Lösung des oxynaphtochinonessigsauren Kaliums zeigt mäßige Absorption im Gelbgrün; die Lichtabsorption steigt gegen Grün und Blaugrün rasch an und ist im Blau und Violett bei einigermaßen stärkerer Concentration vollkommen, was mittels Spectrumphotographie bei Sonnenlicht constatiert wurde.

Da die Lösungen der genannten Substanzen keinerlei charakteristische Absorptionsbänder, sondern nur einseitige Absorption aufweisen, so schritt ich zu der Bestimmung des Extinctionscoefficienten mittels quantitativer Spectralanalyse, um die spectralanalytische Eigenschaft derselben charakterisieren zu können. Hiezu wurde ein Krüss'scher Spectralapparat mit symmetrisch sich öffnendem Doppelspalte unter Anwendung der Vierordt'schen Methode benützt.[2] Die Lösung des oxynaphtochinonessigsauren Kaliums wurde in der Concentration 1 : 5000 und 1 : 10.000 zur Bestimmung der Lichtstärke des durch die Lösung gegangenen Lichtes (J'), des Extinctionscoefficienten (e) und des Absorptionsverhältnisses (a) nach

---

[1] **Krüss, Colorimetrie und Spectralanalyse, 1891, S. 9.**

[2] **Krüss, Colorimetrie und Spectralanalyse, 1891, S. 79. — Traube, Physikalisch-chemische Methoden, 1893, S. 186.**

Vierordt benützt.[1] Als Lichtquelle für die spectrocolorimetrische Untersuchung diente Petroleumlicht.

Die quantitative Lichtabsorption bestimmte ich in Spectralzonen von der Wellenlänge $\lambda = 583$ bis 543, d. i. in jenen Spectralbezirken, wo die Absorption vom schwachen Beginne bis zur bedeutenden Größe anwächst.

Zur Einstellung auf gleiche Helligkeit wurde zu Beginn der Messung die obere Spalthälfte des Doppelspaltes auf den Trommeltheil 90·5 verengt, wenn der untere Spalt auf 100 Theile eingestellt war, um den Einfluss des Lösungsmittels auf den Wert J' infolge der Lichtabsorptions- und Reflexionsverluste zu corrigieren. In nachfolgender Tabelle sind die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammengestellt:

Absorptionsspectrum des oxy-α-naphtochinonessigsauren Kaliums.

Concentration c	Spectralbezirk λ	Durch Autoxydation nach Bamberger und Praetorius			Synthetisch nach Liebermann		
		Lichtstärke J'	Extinctions-Coefficient ε	Absorptionsverhältnis $a = \frac{c}{\varepsilon}$	Lichtstärke J'	Extinctions-Coefficient ε	Absorptionsverhältnis $a = \frac{c}{\varepsilon}$
$c = 1:5.000$	583—577	0·671	0·1733	0·001154	0·650	0·1872	0·001069
	577—571	0·489	0·3100	0·000645	0·460	0·3372	0·000593
	571—565	0·559	0·2525	0·000396	0·549	0·2610	0·000383
$c = 1:10\,000$	565—559	0·400	0·3980	0·000251	0·389	0·4100	0·000244
	559—554	0·309	0·5100	0·000196	0·309	0·5101	0·000196
	554—549	0·233	0·6327	0·000158	0·228	0·6420	0·000156
	549—543	0·168	0·7747	0·000129	0·179	0·7471	0·000134

[1] Wird die Intensität des Lichtes (Lichtstärke), welche übrig bleibt, wenn Licht von der Lichtstärke = 1 durch eine Flüssigkeitsschichte von 1 *cm* Dicke hindurchgeht, mit J' bezeichnet, so ist der »Extinctionscoefficient« $\varepsilon = -\log J'$; bezeichnet man als Concentration c der Lösung die in 1 cm^3 Lösung enthaltene

Vergleicht man die Extinctionscoefficienten und das Absorptionsverhältnis des durch Autoxydation und anderseits des synthetisch nach Liebermann hergestellten oxy-α-naphtochinonessigsauren Kaliums, so ergibt sich für den Spectralbezirk $\lambda = 583-543$ ein annähernd gleicher Gang der Zunahme des Extinctionscoefficienten, respective Abnahme des Absorptionsverhältnisses mit abnehmender Wellenlänge des zur Absorption gelangenden Spectralbezirkes. Die vorhandenen Abweichungen liegen innerhalb der Beobachtungsfehlergrenze der angewandten Methode.

Somit ist es höchst wahrscheinlich, dass beiderlei Präparate der Oxy-α-naphtochinonessigsäure identisch sind.«

Aus den bisher angeführten analytischen, krystallographischen und spectroskopischen Daten ergibt sich zweifellos, dass unsere durch Autoxydation des Anthragallols erhaltene Substanz mit der von C. Liebermann aus Bromnaphtochinonmalonester dargestellen Oxy-α-naphtochinonessigsäure identisch ist.

Was den Vorgang des Autoxydationsprocesses anbelangt, so können wir nur Vermuthungen aussprechen, da sich leider keine Zwischenproducte fassen ließen. Der Vorgang dürfte nach folgenden Grundzügen verlaufen: Die erste Phase bestünde in der Bildung eines superoxydartigen Körpers nach dem Schema:

```
     CO  C.OH                      OH
                                   |  O
                              CO   C     >O
          C.OH       →                C—OH
          C.OH                        C.OH
     CO  CH                       CO  CH
```

Die Bildung superoxydartiger Körper ist bereits in zahlreichen Fällen beobachtet worden.[1]

Anzahl Gramme der gelösten Substanz, so ist das »Absorptionsverhältnis« $a = \frac{c}{e}$.

[1] Baeyer und Villiger, B., *33* (1900), 1575; C. Engler, B., *33* (1900), 1097.

Der peroxydierte Kern, der zufolge seiner Constitution aliphatisch reagiert und in dem die Hydroxylgruppe neben der Doppelbindung nicht beständig ist, müsste folgende Umlagerung erleiden:

OH
O
C O
C—OH
C.OH
CH
→
OH
O
C O
1 2 C—OH
3 CO
4
CH_3

Unter Abspaltung von Hydroperoxyd, welches nachgewiesen wurde, gienge der Kern in ein cyklisches Triketon über, von dem aus die Ringspaltung leicht vor sich gehen könnte.

OH
C—O
O
C OH
CO
CH_3
→
CO
1
2 CO
CO
CH_3

Der Complex der Kohlenstoffatome 1 und 2 kann durch Oxydation als Oxal- oder Kohlensäure abgespalten werden, und zur Absättigung der zwei freien Valenzen des nun gesprengten Kernes liefert ein Molecül Hydroperoxyd die beiden Hydroxylgruppen, eine Reaction, die man bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Benzaldehyd beobachtet hat.

CO —O OH
CO —O OH
CO
CH_2
→
CO OH
OH
CO
CO CH_2

Das sonst noch nachweisbare Hydroperoxyd dürfte von Nebenreactionen herrühren.

Möglicherweise verläuft auch der Process so, dass sich der Sauerstoff mit dem labilen Wasserstoffe des Autoxydators (Anthragallol) zu Hydroperoxyd vereinigt.

C.OH —O
C.OH —O
C.OH
CH
→
CO
CO
CO
CH_2

Bei der Abspaltung des Wasserstoffsuperoxyds entstünde vorerst das cyklische Orthodiketon, worauf dann die Umlagerung an den Kohlenstoffatomen 3 und 4 stattfindet.

Der weitere Process vollzieht sich, wie früher beschrieben.

Wir sind weit entfernt, diese Erklärung als einwurfsfrei hinzustellen, doch vermag sie den überaus complicierten Vorgang der Autoxydation des Anthragallols befriedigend zu erklären.

Zum Schlusse möge es uns gestattet sein, den Herren Prof. F. Becke und Hofrath Eder für ihre freundlichen Beiträge den wärmsten Dank auszusprechen.

Über die isomeren Pyrogalloläther

von

J. Herzig und **J. Pollak.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1902.)

Von den Äthern des Pyrogallols ist bisher, von den Triäthern und einem Monoäthyläther von unbekannter Stellung abgesehen, nur der von Hofmann und vielen anderen Forschern studierte Dimethyläther bekannt, welcher im Buchenholztheer enthalten ist und dem nach den vorliegenden Untersuchungen die Formel

OCH_3
OH
OCH_3

zuerkannt werden muss. Dieselbe Stellung ist auch für den bekannten Diäthyläther erwiesen. Neuerdings ist von Hofmann-La Roche[1] in einer Patentschrift ein Monomethyläther erwähnt worden, der nach dem Schema

OCH_3
OH
OH

constituiert sein soll.

Wenn man die große Reactionsfähigkeit des bekannten Dimethyläthers und seine bedeutende Rolle in verschiedenen Gebieten der aromatischen Chemie (Cörulignon, Dimethoxy-

[1] Chem. Centralblatt, 1900, II, 460.

chinon) in Rücksicht zieht, so ist der Wunsch, den isomeren Diäther darstellen zu können, wohl sehr begreiflich.

Die Erfahrungen, welche bei der Ätherificierung der Carbonsäuren der Phloroglucine im hiesigen Laboratorium gemacht worden sind, ließen es sehr wahrscheinlich erscheinen, dass man auf dem Wege der Behandlung der Gallussäure, respective Pyrogallocarbonsäure, mit Diazomethan zu Äthersäuren gelangen könnte, welche durch Abspaltung von Kohlensäure die beiden möglichen isomeren Mono- und Diäther des Pyrogallols liefern müssten.

Wie weiter unten gezeigt werden soll, ist die Aufgabe im Punkte der Darstellung der Äthersäuren vollkommen gelöst, indem wir dieselben in der That erhalten haben und in der Lage waren, die Stellung der Methoxylgruppen nachzuweisen. Da aber anderseits die Ausarbeitung der Methode zur Darstellung der Pyrogalloläther aus diesen Äthersäuren noch einige Zeit beanspruchen wird, wollen wir das bisher erlangte experimentelle Material zur Wahrung dieses Arbeitsgebietes schon jetzt mittheilen.

Wir gedenken, die isomeren Pyrogalloläther in jeder Richtung zu studieren und hoffen, darüber bald berichten zu können.

Monomethylgallussäuremethylester.

3, 4, 5-Trioxybenzol-4-Methyläther-1-Carbonsäuremethylester.

Die Darstellung gelingt am besten, wenn man 8 bis 9 *g* Gallussäuremethylester in ätherischer Lösung mit der in üblicher Weise aus 7 cm^3 Nitrosomethylurethan erhaltenen Menge Diazomethan behandelt. Nachdem das gesammte Diazomethan verbraucht war, wurde der Äther abdestilliert, wobei ein Rückstand verbleibt, welcher in der Regel erst nach dem Anrühren mit Benzol theilweise krystallinisch wird. Die so ausgeschiedenen Krystalle werden durch Absaugen von einem Öle getrennt und dann mit heißem Benzol behandelt. Es bleibt ein selbst in heißem Benzol unlöslicher Körper *(A)* zurück, während ein anderer Theil *(B)* in Lösung geht und sich aus dem Benzol beim Erkalten in Form schöner, langer Nadeln ausscheidet.

Substanz *A* ist unveränderter Gallussäuremethylester, welcher dann neuerdings mit Diazomethan behandelt werden kann.

Die Verbindung *B* ist nahezu reiner Methylätherester, der sich aus Wasser umkrystallisieren lässt und in Form schöner, langer, silberglänzender Nadeln vom constanten Schmelzpunkte 143 bis 146° C. (uncorr.) erhalten werden kann. Die Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers ergab folgende Werte:

I. 0·2656 *g* Substanz gaben 0·5347 *g* Kohlensäure und 0·1158 *g* Wasser.

II. 0·2410 *g* Substanz gaben 0·5817 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_2(OH)_2.OCH_3.COOCH_3$
C	54·90	—	54·54
H	4·84	—	5·05
CH_3O	—	31·93	31·31

Monomethylgallussäure.

3, 4, 5-Trioxybenzol-4-Methyläther-1-Carbonsäure.

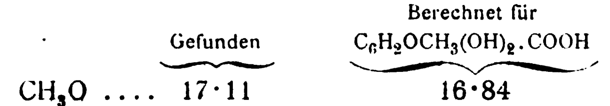
5 *g* des Esters wurden mit 250 cm^3 vierprocentiger Kalilauge eine Stunde lang gekocht, hierauf angesäuert und mit

Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterlässt eine krystallinische Verbindung, welche aus Wasser umkrystallisiert werden kann. Der Schmelzpunkt derselben war nicht gut zu beobachten, weil schon bei 230° schwache Zersetzung unter Braunfärbung eintritt, während das eigentliche Schmelzen erst constant bei 240 bis 242° C. (uncorr.) erfolgt.

Die Substanz wurde bei 100° getrocknet und analysiert.

0·2143 *g* Substanz gaben 0·2773 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:



	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2OCH_3(OH)_2.COOH$
CH_3O	17·11	16·84

Wie schon erwähnt, war es nach den bisherigen Erfahrungen sehr wahrscheinlich, dass die Methylgruppe in Parastellung zum Carboxylreste eintreten und dass demnach der dargestellten Monomethylgallussäure die Constitution einer 4-Methylgallussäure

OH
OCH_3
OH
COOH

zukommen wird. Dieses Formelbild erscheint außerdem dadurch sicher festgelegt, dass die einzige noch mögliche Monomethylgallussäure bereits bekannt und von der von uns dargestellten verschieden ist. Diese isomere Verbindung ist von Vogl[1] aus der sogenannten β-Nitrovanillinsäure

C.COOH
HC CH
NO_2C $COCH_3$
COH

dargestellt worden und kann dieselbe daher nur eine 3,4,5-Trioxybenzol-3-Methyläther-1-Carbonsäure sein. Sie schmilzt bei

[1] Monatshefte für Chemie, *20*, 396.

199 bis 200° C., und zwar merkwürdigerweise ohne jede sichtbare Zersetzung und unterscheidet sich noch durch andere Eigenschaften von der von uns dargestellten Verbindung.

Unsere Monomethyläthersäure lässt sich im Vacuum, wenn auch ziemlich schwierig, destillieren, und man wird daher zum Behufe der Darstellung des Pyrogalloläthers noch einige Schwierigkeiten überwinden müssen.

Die Ausbeute betreffend möchten wir Folgendes bemerken: Bei Anwendung von 34 *g* Gallussäureester erhielten wir bei einmaliger Wiederholung der Einwirkung von Diazomethan auf den wiedergewonnenen Ester zum Schlusse noch immer 2·5 *g* nicht veränderten Gallussäureester und daneben 17·5 *g* von dem beschriebenen Monomethylgallussäuremethylester. Der Rest (16·5 *g*) war das oben bereits erwähnte Öl, welches, in Benzol sehr leicht löslich, in keinerlei Weise zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Da dieses dicke Liquidum jedenfalls ein Gemisch verschiedener Substanzen darstellt, wurden einige Trennungs- und Reinigungsmethoden, jedoch ohne jeden Erfolg, in Anwendung gebracht. Nachdem es sich anderseits gezeigt hatte, dass dieses Product sich durch Verseifung in krystallinische Verbindungen umwandeln lässt, haben wir auf das Studium der öligen Ester verzichtet und uns nur mit den durch Verseifung entstehenden Säuren befasst.

Dimethylgallussäure.

3, 4, 5-Trioxybenzol-3, 4-Dimethyläther-1-Carbonsäure.

Die nach dem Verseifen des oben erwähnten Öls durch Ansäuern und Ausschütteln der Flüssigkeit in ätherische Lösung gebrachte Substanz zeigte roh einen sehr inconstanten Schmelzpunkt von 148 bis 186° C. Durch Auskochen mit Benzol hinterbleibt ein weißes, sehr schwer lösliches Pulver, während geringe Mengen einer in Benzol leicht löslichen, in schönen Nadeln krystallisierenden Verbindung *(C)* in Lösung gehen.

Das in Benzol schwer lösliche Product lässt sich durch Umkrystallisieren aus Eisessig reinigen, und man erhält eine in kleinen, kreidigen Nadeln anschießende Verbindung, welche den constanten Schmelzpunkt 189 bis 192° C. (uncorr.) besitzt.

Die reine Substanz lässt sich auch aus Wasser umkrystallisieren, wobei sie in Form schöner, glänzender Nadeln erhalten wird.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Verbindung lieferte folgende analytische Daten:

I. 0·3145 *g* Substanz gaben 0·6289 *g* Kohlensäure und 0·1410 *g* Wasser.

II. 0·2334 *g* Substanz gaben 0·5570 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_2(OCH_3)_2.OH.COOH$
C	54·53	—	54·54
H	4·98	—	5·05
CH_3O	—	31·57	31·31

Es liegt also hier eine Dimethylgallussäure vor, und es wird sich nun darum handeln, die Stellung der beiden Methylgruppen in derselben nachzuweisen. Dabei kommen folgende Momente in Betracht: Körner[1] hat die Syringasäure als eine Dimethylgallussäure erkannt von der Stellung 3, 5 in Bezug auf die Methylreste. Der Beweis wurde durch die Überführung in den bekannten Dimethyläther des Pyrogallols von der Stellung 1, 3 erbracht. Später hat Gadamer[2] dieselbe Säure aus der Sinapinsäure erhalten, und beide Autoren fanden übereinstimmend den Schmelzpunkt dieser Verbindung bei 202° C. Es ist daher unsere Säure als mit der Syringasäure isomer zu bezeichnen, und es müsste ihr demzufolge die Formel einer 3, 4, 5-Trioxybenzol-3, 4-Dimethyläther-1-Carbonsäure zukommen.

Es lässt sich aber noch ein weiterer Beweis für diese Stellung der Methylgruppen erbringen. Diese Säure, respective deren Ester, entsteht nämlich auch, wie wir uns überzeugt haben, bei der weiteren Behandlung des oben beschriebenen 3, 4, 5-Trioxybenzol-4-Methyläther-1-Carbonsäuremethylesters

[1] Gaz. chim., *18*, 215.

[2] Berl. Ber., *30*, 2333.

mit Diazomethan, so dass letztere Verbindung wohl als Zwischenproduct auf dem Wege vom Gallussäureester zum Dimethylätherester bezeichnet werden muss. Aus dieser Thatsache ergibt sich die Stellung der Methylgruppen unmittelbar von selbst, weil in diesem Falle nur eine Möglichkeit (3, 4) vorliegt.

So haben wir denn eine Reihe von sich gegenseitig ergänzenden und stützenden Schlüssen zur Verfügung, welche es wahrscheinlich machen, dass wir in unserer Dimethylsäure eine Substanz besitzen, die den Pyrogalloldimethyläther von der Stellung 1, 2 liefern muss.

OCH_3, OCH_3, OH, $COOH$ → OCH_3, OCH_3, OH

Die Ausbeute an reiner Säure vom Schmelzpunkte 189 bis 192° aus dem Öle lässt noch zu wünschen übrig, da die Verbindung in Eisessig zu leicht löslich ist; aber es dürfte sich die Darstellung durch die Wahl eines anderen Lösungsmittels wohl noch verbessern lassen.

Die oben mit *C* bezeichnete Substanz ist noch nicht in genügender Menge vorhanden, um genau untersucht werden zu können, dürfte aber vermuthlich die Trimethyläthersäure sein.

Monomethylpyrogallocarbonsäuremethylester.

2, 3, 4-Trioxybenzol-4-Methyläther-1-Carbonsäuremethylester.

Vom rein theoretischen Standpunkte gestalten sich die Möglichkeiten bei der Darstellung des Monoätheresters aus dem Ester bei der Pyrogallocarbonsäure viel einfacher als bei der Gallussäure. Während beim Eintritte der Methylgruppe in die Parastellung zum Carboxylreste der Gallussäure die sterische Hinderung zweier benachbarter Hydroxyle zu überwinden war, ist bei der Pyrogallocarbonsäure in dieser Beziehung gar keine Schwierigkeit zu erwarten. Wenn also überhaupt ein Methylätherester dargestellt werden kann, so ist für denselben mit großer Wahrscheinlichkeit a priori die Stellung

OH
COOH OH
OCH₃

anzunehmen.

10 *g* Pyrogallocarbonsäuremethylester wurden in ätherischer Lösung mit Diazomethan behandelt (aus 7 cm^3 Nitrosomethylurethan). Nachdem das Diazomethan verschwunden war, wurde der Äther abdestilliert und es hinterblieb eine Masse, die sehr bald krystallinisch erstarrte. Dieses Reactionsproduct, in warmem Benzol gelöst, gibt beim Erkalten eine Ausscheidung schöner nadelförmiger Krystalle, welche als unveränderter Pyrogallocarbonsäuremethylester erkannt wurden. Nachdem sich aus der Benzollösung keine Krystalle mehr ausgeschieden hatten, wurde das Benzol ganz abdestilliert und der Rückstand, mit Wasser angerührt, stehen gelassen. Nach einiger Zeit nahm derselbe eine breiartige Consistenz an, und es ließen sich durch Absaugen nadelförmige Krystalle gewinnen, während im Filtrat ein Öl auftritt, welches nicht mehr zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Die Krystalle wurden noch am Filter mit 30procentigem Alkohol gewaschen und dann aus 50procentigem Alkohol umkrystallisiert. Dabei wurde die Verbindung in Form schöner, langer Nadeln erhalten, welche den constanten Schmelzpunkt 101—104° C. (uncorr.) besassen.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers gab folgende Daten:

I. 0·2291 *g* Substanz gaben 0·4582 *g* Kohlensäure und 0·1004 *g* Wasser.

II. 0·2340 *g* Substanz gaben 0·5540 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_2(OH)_2.OCH_3.COOCH_3$
C	54·54	—	54·54
H	4·86	—	5·05
CH_3O	—	31·32	31·31

Wie erwähnt, ist für diese Verbindung im vorhinein eine bestimmte Stellung wahrscheinlich. Dieselbe wird sich weiterhin noch durch die Darstellung des entsprechenden Pyrogallolmonomethyläthers stützen lassen. Letzterer müsste von dem aus der entsprechenden Gallussäure zu erwartenden verschieden sein. Vielmehr sollte er sich als identisch erweisen mit einem Pyrogallolmonomethyläther, welcher in einer Patentschrift von Hofmann-La Roche[1] beschrieben und dem die Formel

OCH_3
OH
OH

zuertheilt wurde.

Das neben den Krystallen vorhandene Öl wurde vorerst noch nicht untersucht, doch ist wohl auch hier bei der Verseifung eine Dimethyläthersäure zu erwarten. In Bezug auf die Stellung ist die Formel I wahrscheinlich, während eine Säure II nicht ausgeschlossen werden kann.

OH
COOH OCH_3
OCH_3
I.

OCH_3
COOH OH
OCH_3
II.

Die Säure von der Formel I könnte nur dann besonderen Wert erlangen, wenn die Darstellung des isomeren Dimethyläthers sich hier leichter gestalten würde als bei dem entsprechenden oben beschriebenen Derivate der Gallussäure.

[1] L. c.

Notiz zur Kenntnis der Phtaleïne

von

J. Herzig und **J. Pollak.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1902.)

So sehr unsere Vorstellungen über die feinere Structur der Phtaleïne namentlich durch die Arbeiten von Nietzki über die chinoiden Äther des Fluoresceïns und des Tetrabromphenolphtaleïns gefördert wurden, so liegt noch immer über das eigentliche Verhalten der freien Verbindungen so gut wie gar kein experimentelles Material vor.

Nachdem nun anderseits im Diazomethan ein sehr gutes Alkylierungsmittel für die freien Körper vorhanden ist, haben wir vorerst die Behandlung von Fluoresceïn in ätherischer Suspension mit Diazomethan versucht. 5 *g* Fluoresceïn wurden unter Äther mit einer Portion Diazomethan (aus 7 cm^3 Nitrosomethylurethan) versetzt. Nach zwölfstündigem Stehen war das Fluoresceïn gelöst, und es hatte sich ein gelbbrauner krystallinischer Körper ausgeschieden. Die Behandlung wurde mit der gleichen Menge Diazomethan wiederholt, wobei nach zwölf Stunden noch ein Überschuss von Diazomethan zu constatieren war. Das Reactionsproduct wurde nach dem Abdestillieren des Äthers in Natriumcarbonat aufgenommen, um eventuell Monoäther und Fluoresceïn zu entfernen. Die Natriumcarbonatlösung zeigte beim Ansäuern nur Fluorescenz und gar keine Ausscheidung. Fluoresceïn und Monoäther konnten also nur in Spuren vorhanden sein.

Die in Natriumcarbonat unlösliche Verbindung zeigte nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt des chinoïden

Diäthers und ließ sich mit Alkali vollkommen glatt verseifen. Die alkalische Lösung gab an Äther beim Schütteln nichts ab, lieferte aber beim Ansäuern einen Körper, der alle Eigenschaften des chinoiden Monoäthers besaß. Trotz dieses Befundes lässt sich durchaus nicht behaupten, dass nicht vielleicht auch Lactonäther entstanden war.[1] Mit Rücksicht auf die Ausbeute an chinoidem Äther muss man aber allerdings annehmen, dass in diesem Falle wohl nur sehr geringe Mengen sich gebildet haben können.

Bedenkt man nun, dass bei der Alkylierung des Fluoresceïns mit Alkali und Jodalkyl immer namhafte Mengen des Lactondiäthers nachgewiesen werden konnten, so lag die Vermuthung nahe, dass die Phtaleïne in freiem Zustande vielleicht der Hauptsache nach chinoid reagieren würden.

Mit Rücksicht darauf wurde ein Versuch mit Phenolphtaleïn genau in der Art ausgeführt, wie oben beim Fluoresceïn beschrieben. Der erste Versuch ergab ein amorphes Product, und da bisher bei den Versuchen zur Darstellung der chinoiden Äther des Phenolphtaleïns immer nur amorphe Substanzen resultierten, glaubten wir schon unsere Vermuthung bestätigt zu sehen. Ein zweiter Versuch in concentrierter Lösung lieferte aber eine nahezu ganz krystallinische Verbindung, welche umkrystallisiert den Schmelzpunkt des lactonartigen Dimethyläthers des Phenolphtaleïns zeigte. Ein dritter Versuch ergab dasselbe Resultat, wie auch die Substanz des ersten Versuches durch Einimpfen der Krystalle zum theilweisen Erstarren gebracht werden konnte. Zur größeren Vorsicht wurde der Diäther mit alkoholischem Kali behandelt, und es konnte nachgewiesen werden, dass derselbe dabei nicht verändert wird, vielmehr wurde der Diäther vom richtigen Schmelzpunkt erhalten und zeigte derselbe auch den theoretisch berechneten Methoxylgehalt.

Die Ausbeute an Lactonäther ist eine sehr gute. Da aber selbst bei dreifacher Behandlung mit Diazomethan noch immer eine Rothfärbung mit Alkalien eintritt und außerdem die Bildung gelber schmieriger Körper als Nebenproducte constatiert

[1] Siehe übrigens Nietzki und Burckhardt, Berl. Ber., *30*, 175.

werden kann, muss die Möglichkeit des Entstehens geringer Mengen chinoider Äther zugegeben werden.

Durch diese Versuche sind Anhaltspunkte in Bezug auf das Verhalten der Phtaleïne in freiem Zustande gegeben. Man sieht, dass die Phtaleïne mit Diazomethan genau so reagieren wie in alkalischer Lösung, und es bleibt also die Unterscheidung der Körper in chinoid- und lactonartig reagierende Verbindungen auch für die freien Substanzen in Geltung.

Weitere Schlüsse lassen sich leider nicht ziehen, da man es mit sehr complicierten Umlagerungsmöglichkeiten zu thun hat und außerdem über den feineren Mechanismus dieser Alkylierungen nichts aussagen kann. Die Reaction mit Diazomethan kann man sich zur Noth auch als Ionen-Reaction vorstellen, während umgekehrt auch die Einwirkung von Jodalkyl auf die nicht ionisierten Salze denkbar wäre.

Über eine Synthese alkylierter Glutarsäuren aus β-Glycolen.

I. Mittheilung:

Synthese der α-Methylglutarsäure

von

Dr. **Adolf Franke** und Dr. **Moriz Kohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Mai 1902.)

In den letzten Jahren wurde im hiesigen Universitätslaboratorium eine große Anzahl von β-Glycolen[1] dargestellt, und es lag der Gedanke nahe, dieselben zu synthetischen Reactionen zu verwenden, zumal das einfachste β-Glycol, beziehungsweise dessen Bromid, das Trimethylenbromid, schon in mannigfacher Weise mit Erfolg als Ausgangsproduct für sehr wichtige Synthesen[2] verwendet wurde.

Wir versuchten demnach zunächst, fußend auf der Synthese der Glutarsäure aus Trimethylenbromid, das β-Butylenglycol in die entsprechende Glutarsäure, die α-Methylglutarsäure, überzuführen:

---

[1] Lieben, Monatshefte für Chemie, XXII, 312. Zusammenstellung aller bis 1900 aus Aldolen dargestellten β-Glycole.

[2] A. ch. (5), 14, 501, Reboul; Ann., 182, 341, Markownikow, Synthese der Glutarsäure.

Ann., 247, 53, Ladenburg, Synthese von Pentamethylendiamin und Piperidin.

Soc. 51, 2, W. Perkin, Synthese der Tetramethylendicarbonsäure.

B. B., 18, 3280, Lipp, Synthese des Acetobutylalkohols u. a.

$$
\begin{array}{l}
CH_3.CHOH.CH_2.CH_2OH \rightarrow \\
CH_3.CHBr.CH_2.CH_2Br \rightarrow \\
CH_3.\underset{\displaystyle CN}{CH}.CH_2.\underset{\displaystyle CN}{CH_2} \rightarrow \\
CH_3.\underset{\displaystyle COOH}{CH}.CH_2.\underset{\displaystyle COOH}{CH_2}
\end{array}
$$

Zu diesem Zwecke stellten wir aus dem Glycol — dasselbe wurde aus dem Acetaldol durch Reduction mit Aluminiumamalgam gewonnen — das Bromid dar, welches sich mit dem von Demianoff[1] und von Perkin[2] auf gleichem Wege erhaltenen β-Butylenbromid als identisch erwies. Dieses Bromid führten wir durch Erwärmen mit Cyankalium in wässerig-alkoholischer Lösung in das neue α-Methyltrimethylencyanid über, aus welchem wir durch Verseifen mit concentrierter Salzsäure in fast der berechneten Menge α-Methylglutarsäure erhielten.

Die von uns auf diesem Wege dargestellte Säure zeigte sich in ihren Eigenschaften mit der sowohl auf mannigfache Weise synthetisch[3] gewonnenen, als auch mit der durch Abbau von Nicotinsäure,[4] Oxynicotinsäure,[4] Carvenon und anderen Körpern[5]

[1] B. B., 28, 22.

[2] Soc., 65, 962.

[3] Wislicenus und Limpach, Ann., 192, 134, Synthese aus Methylacetessigester und β-Jodpropionsäureester; Schmelzpunkt 76°.

Wislicenus, Ann., 233, 115; aus γ-Cyanvaleriansäure; Schmelzpunkt 77°.

Krekeler, B. B., 19, 3270; aus α-Methyl-γ-oxyglutarsäure und Jodwasserstoff; Schmelzpunkt aus Wasser 78°.

A. Bischoff und K. Jausnicker, B. B., 23, 3399; aus Malonester und Bromisobuttersäureester (neben Dimethylbernsteinsäure); Schmelzpunkt 78°.

A. Bischoff und Walden, B., 26, 1452; aus Acetessigester und α-Bromisobuttersäureester; unrein, Schmelzpunkt 74°.

[4] Weidel, Monatshefte für Chemie, 1890, 505; Schmelzpunkt 77·5°; Smoluchowski, Monatshefte für Chemie, 1894, 63; Schmelzpunkt 77°.

[5] Tiemann und Semmler, B., 31, 2892; aus Carvenon durch Oxydation; Schmelzpunkt 77 bis 78°.

Tiemann, B., 33, 2959; Aufspaltung des Kampferringes; Schmelzpunkt 77°.

Königs und Eppens, B., 19, 266; B., 26, 810; aus Kampferphoron; Schmelzpunkt 77·5°.

dargestellten α-Methylglutarsäure bis auf eine sehr geringe Schmelzpunktsdifferenz identisch.[1]

Die Schmelzpunktsangaben der verschiedenen Autoren, welche die α-Methylglutarsäure in Händen hatten, schwanken zwischen 76 und 78°. Wir fanden, dass die reine Säure,[2] langsam im Capillarröhrchen erhitzt, bei 77° zu schmelzen beginnt, aber erst bei 80° zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt. Dieses Verhalten der Säure änderte sich nicht, als wir dieselbe nochmals aus Benzol und aus Wasser umkrystallisierten.

Durch diese Synthese der α-Methylglutarsäure ist die anderer, theils bekannter, theils unbekannter alkylierter Glutarsäuren in sichere Aussicht gestellt.

Anderseits ist erst durch dieselbe, da die Constitution der α-Methylglutarsäure außer Zweifel steht, die Constitution des Bromides aus β-Butylenglycol als die eines 1,3-Dibrombutans[3] sichergestellt, denn die β-Glycole werden, wie zahlreiche Versuche im hiesigen Laboratorium gezeigt haben, durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure umgelagert.[4] Es wäre demnach durchaus nicht ausgeschlossen, dass auch die Bromwasserstoffsäure umlagernd einwirke, infolge dessen dem entstehenden Bromid eine andere Constitution zukäme.

Ob übrigens auch bei den anderen β-Glycolen die Überführung in das Bromid in so glatter Weise ohne Umlagerung

[1] Auch diese geringe Schmelzpunktsdifferenz besteht nach unserer Beobachtung thatsächlich nicht. Denn die α-Methylglutarsäure aus Lävulinsäure, welche Herr Bertrand Bibus, stud. phil. im hiesigen Laboratorium nach den Angaben Krekelers herstellte, verhielt sich genau so, wie die von uns dargestellte Säure. Auch ein inniges Gemenge der beiden Säuren zeigte denselben Schmelzpunkt (80°) wie jede einzelne derselben, so dass an der Identität nicht gezweifelt werden kann. In allen Fällen begann die Substanz gegen 76° zu sintern.

[2] Die Analyse und die Moleculargewichtsbestimmung sind im experimentellen Theile angeführt.

[3] Auch Damjanow und Perkin nehmen für dieses Bromid a. a. O. die genannte Constitution an.

[4] Lieben und Schüler; Zusammenfassung der über dieses Gebiet vorliegenden Arbeiten. Monatshefte für Chemie, XXIII, 60.



stattfindet,[1] werden Versuche, mit welchen wir zum Theile jetzt schon beschäftigt sind, zeigen.

Experimenteller Theil.

Darstellung des Methyltrimethylencyanides

$$\begin{matrix} CH_3.CH.CH_2.CH_2 \\ \quad\; \cdot \qquad\quad \cdot \\ \quad CN \qquad CN. \end{matrix}$$

Das Ausgangsmaterial, Butylenglycol, stellten wir aus dem Aldol durch Reduction mit Aluminiumamalgam dar. Dasselbe destillierte im Vacuum (10 *mm*) bei 106 bis 107 und wurde mit rauchender Bromwasserstoffsäure (sp. Gew. = 1·79) im zugeschmolzenen Rohre (je 12 *g* Glycol mit 50 cm^3 Säure) ungefähr drei Stunden lang auf circa 100° erhitzt. Der dunkelgefärbte Röhreninhalt wurde in Wasser gegossen, wobei sich das Bromid als schweres, fast schwarzes Öl abschied.[2] Durch Ausschütteln mit Äther wurden die in der wässerigen Schichte noch befindlichen Antheile des Bromides gewonnen und mit der Hauptmenge vereinigt. Nach Waschen der Ätherlösung mit verdünnter Kalilauge und mit Wasser wurde über Chlorcalcium getrocknet und nach Verjagen des Äthers im Vacuum destilliert.

---

[1] Während wir noch mit der vorliegenden Untersuchung beschäftigt waren, kam uns eine Abhandlung von Zelinsky und Zelikow, B., XXXIV, 3856 (1901) zu. In derselben wird unter anderem das Bromid des von dem einen von uns vor kurzem dargestellten Glycols aus Diacetonalkohol (Franke, Monatshefte für Chemie) beschrieben. Die genannten Autoren nehmen für dieses Bromid die Constitution $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C.Br.CH_2.CHBr.CH_3$ an. Auch Gustavson und Popper (J. f. pr. Ch., 58, 458) schreiben dem durch Einwirkung von Phosphortribromid auf das Amylenglycol (Just, Monatshefte für Chemie, 1896, 76; Apel und Tollens, Ann., 289, 36) erhaltenen Bromid die Constitution $(CH_3)_2.C(CH_2Br)_2$ zu. In beiden Fällen würde die Constitution einwandfrei erst durch Überführung in die Glutarsäuren oder durch Rückverwandlung in die Glycole sich ergeben. Diesbezügliche Versuche sind im Gange.

[2] Bei einer Darstellung, bei welcher weniger Bromwasserstoffsäure verwendet wurde (50 cm^3 auf 15 *g* Glycol), war schon in den Röhren das Bromid als schweres Öl abgeschieden.

Hiebei gieng fast alles (ungefähr 80% der berechneten Menge) bei 69·5° (19 *mm* Druck[1]) als schwach gelb gefärbtes, leicht bewegliches Öl vom Geruche des Trimethylenbromides über.

50 *g* des Bromides wurden mit der doppelten Gewichtsmenge 95procentigen Alkohols gemengt und reines Cyankalium (32 *g* = 2 Molecüle) in gesättigter, wässeriger Lösung zugefügt, wobei sich ein Theil des Bromides als schweres Öl ausschied. Dann wurde einige Stunden im Wasserbade gekocht, der Alkohol[2] — nicht vollständig — abdestilliert und der Rückstand im Schacherlapparate ausgeäthert. Der fast schwarze, ätherische Auszug wurde nach Vertreiben des Äthers im Vacuum (15 *mm*) destilliert, wobei die Hauptmenge von 136 bis 137° übergieng. Diese Fraction (ungefähr 15 *g*) gab bei der Analyse Zahlen, die nur annähernd auf das Nitril stimmten (N gefunden 24·8%, 24·9%; berechnet 25·9%). Auch das Moleculargewicht wurde etwas zu hoch gefunden (gefunden 120, 119; berechnet 108). Wir vermutheten eine Verunreinigung mit Bromnitril,[3] da die Substanz auch geringe Mengen Brom enthielt, und destillierten daher die Fraction 136 bis 137° nochmals im Vacuum (13 *mm*). Nach Abtrennung eines geringen Vorlaufes gieng bei 134° das — wie die folgenden Analysenzahlen beweisen — reine Methyltrimethylencyanid vollkommen constant über.

Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas ergaben:

0·1616 *g* Substanz 36·5 cm^3 Stickstoff bei 756 *mm* Druck und 19° C., i. e.:

---

[1] Bei 23 *mm* wurde der Siedepunkt zu 71°, bei 13 *mm* zu 67° gefunden; die Destillation im Vacuum ist der unter gewöhnlichem Drucke entschieden vorzuziehen.

[2] Der abdestillierte Alkohol zeigte starken Carbylamingeruch.

[3] Wir versuchten, aus einer niedrigeren Fraction (um 90°, erhalten bei der Destillation des Einwirkungsproductes von Cyankalium auf das Bromid) das vermuthliche Bromcyanid abzuscheiden. Wir erhielten aber bei der Brombestimmung Zahlen, die nicht mit den berechneten übereinstimmten (Br gefunden 38·01, berechnet auf C_5H_8NBr 49·38%).

In 100 Theilen:

		Berechnet auf $C_6H_8N_2$
N	25·84	25·93

Bei der Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn gaben:

I. 0·0198 *g*, im Anilindampf bei vermindertem Drucke (ungefähr 20 *mm*) vergast, eine Druckerhöhung von 263 *mm* (Paraffinöl).

II. 0·0146 *g* unter gleichen Bedingungen eine Druckerhöhung von 198 *mm*.

Daraus berechnetes Moleculargewicht (Constante für Anilin = 1490 *mm*):

	I	II	Berechnet auf $C_6H_8N_2$
M	112	110	108

Das α-Methyltrimethylencyanid (Butan-1,3-dinitril) ist eine farblose, nicht gerade leicht bewegliche Flüssigkeit und besitzt den schwachen, den Cyaniden eigenthümlichen Geruch; es löst sich in Wasser, leichter noch in Alkohol und in Äther. Unter gewöhnlichem Drucke lässt es sich nur im ganz reinen Zustande ziemlich unzersetzt destillieren. Bemerkenswert ist, dass der Siedepunkt (269 bis 271° unter gewöhnlichem Drucke, 134° bei 13 *mm*) niedriger liegt als der des Trimethylencyanides.[1]

Darstellung der α-Methylglutarsäure.

2 *g* Cyanid wurden mit überschüssiger rauchender Salzsäure (20 cm^3) in einem Glaskölbchen bis fast zur Trockene eingekocht und der weiße Rückstand mit absolutem Äther erschöpft, wobei Chlorammon reichlich zurückblieb. Nach Verdunsten des Äthers blieb die Säure rein weiß und krystallisiert zurück (2·8 *g*, i. e. etwas mehr als die berechnete Menge

[1] Kraft und Nördlinger, B., 22, 817 (unter 10 *mm* Druck bei 142°. 276° unter Atmosphärendruck).

[2·7 *g*]). Nach dem Trocknen im Vacuum wurde nochmals mit trockenem Äther behandelt, wobei noch eine kleine Menge Chlorammon ungelöst zurückblieb. Die ätherische Lösung hinterließ die Säure, deren Schmelzpunkt unscharf bei 76° gefunden wurde. Nach Umkrystallisieren aus Benzol fanden wir den Schmelzpunkt zu 80°. Derselbe war aber nicht ganz scharf; die Substanz begann schon bei ungefähr 77° zu schmelzen. Nochmaliges Umkrystallisieren aus Benzol und aus Wasser änderte den Schmelzpunkt nicht mehr.

Die α-Methylglutarsäure löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Äther, etwas weniger leicht in Benzol, schwer in Petroläther. Aus Benzol konnte sie nicht von heiß auf kalt, sondern nur durch Abdunsten der heiß gesättigten Lösung umkrystallisiert werden.

Bei der Analyse gaben:

0·2170 *g* Substanz 0·1342 *g* Wasser und 0·3931 *g* Kohlensäure, i. e. 0·01491 *g* Wasserstoff und 0·10721 *g* Kohlenstoff oder in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_6H_{10}O_4$
C	49·40	49·3
H	6·87	6·85

Bei der Moleculargewichtsbestimmung durch Titration verbrauchten 0·3736 *g* Säure 25·45 cm^3 einer $^1/_5$ normalen Kalilauge. Daraus berechnetes Moleculargewicht:

		Berechnet auf $C_6H_{10}O_4$
M	146·7	146

Das Silbersalz der Säure, welches durch Fällung der mit Kalilauge neutralisierten wässerigen Lösung der Säure mit Silbernitratlösung als amorpher Niederschlag erhalten wurde, enthielt 59·76% Ag (berechnet 60·00).

0·3392 *g*, vacuumtrocken, hinterließen beim Glühen 0·2027 *g* metallisches Silber.

Über die Löslichkeit der Salze optisch activer einbasischer Säuren

von

Dr. C. Pomeranz.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1902.)

Gelegentlich einer Untersuchung, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt wird, tauchte die Frage auf, in welchem Verhältnisse die Löslichkeit des Silbersalzes einer optisch activen einbasischen Säure zu der eines Gemenges der Silbersalze von Rechts- und Links-Säure stehe.

Mit Hilfe der modernen Theorie der Lösungen von Elektrolyten, deren Ausbildung wir Arrhenius, van t'Hoff, Ostwald und Nernst verdanken, lässt sich nun, wie im Nachstehenden gezeigt wird, eine Beziehung zwischen den beiden Löslichkeiten ableiten.

Wären die Salze nicht dissociiert (elektrolytisch), so müsste die Löslichkeit des Gemenges — Schwerlöslichkeit vorausgesetzt — das Doppelte derjenigen eines der optischen Antipoden sein, da die Löslichkeiten von *d*- und *l*-Salz voneinander unabhängig sein würden. Durch den bei der Auflösung der Silbersalze eintretenden Zerfall in Säure- und Silber-Ion gesellt sich ein neuer Factor hinzu, der berücksichtigt werden muss. Die Löslichkeit des *d*-Salzes ist auch in diesem Falle gleich der des *l*-Salzes; in der Lösung dagegen, die mit beiden Salzen in Berührung ist, vermindern die Silber-Ionen der einen optischen Modification die Concentration der Säure-Ionen der anderen und somit auch die Gesammtlöslichkeit des Gemisches. Trotz

dieser Complication lässt sich aus der Concentration und dem Dissociationsgrade der gesättigten Lösung des einen Salzes die Löslichkeit eines Gemenges beider berechnen. Der Dissociationsgrad, $\alpha = \frac{\mu_r}{\mu_\infty}$, muss nicht einmal gemessen werden, da derselbe annähernd gleich dem einer äquivalenten Silbernitratlösung gesetzt werden kann.

In der folgenden Ableitung bedeuten:

L Löslichkeit des Gemenges beider Salze.

l Löslichkeit des *d*-, respective *l*-Salzes.

C_d, C_l Concentration des undissociierten *d*- oder *l*-Salzes in der Lösung.

c_d, c_l, c_{ag} Concentration der *d*-, *l*-Säure-Ionen und der Silber-Ionen in den Lösungen der einzelnen Salze.

c_d', c_l', c_{ag}' Concentration der *d*-, *l*-Säure-Ionen und der Silber-Ionen in der Lösung des Gemenges.

Nach dem Guldberg-Waage'schen Massenwirkungsgesetze gelten für die Lösungen des *r*- und *l*-Salzes die Beziehungen:

$$C_d = kc_d c_{ag}. \qquad \ldots \text{I)}$$

$$C_l = kc_l c_{ag}. \qquad \ldots \text{II)}$$

Da ferner für den Fall, dass die Lösungen gesättigt sind, $C_d = C_l =$ constans, $c_d = c_l = c_{ag}$ ist, so folgt daraus:

$$c_{ag}^2 = \text{constans}. \qquad \ldots \text{III)}$$

Für die gesättigte Lösung des Gemenges von *r*- und *l*-Salz ist dagegen

$$C_d + C_l = kc_d' c_{ag}' + kc_l' c_{ag}' = kc_{ag}'[c_d' + c_l'] = \text{constans}, \qquad \ldots \text{IV)}$$

und mit Rücksicht auf die selbstverständliche Gleichung $c_d' + c_l' = c_{ag}'$:

$$C_d + C_l = kc_{ag}'^2 = 2kc_{ag}^2;$$

daher

$$c_{ag}' = c_{ag}\sqrt{2}. \qquad \ldots \text{V)}$$

In Lösungen von sehr schwer löslichen Salzen kann C_d und C_l die Concentration des undissociierten Bruchtheiles

gegen den dissociierten vernachlässigt werden, und es folgt dann aus V:

$$\frac{L}{l} = \sqrt{2}. \qquad \ldots VI)$$

Soll dagegen auch der nichtdissociierte Bruchtheil des Gelösten berücksichtigt werden, so ist, da

$$l = C_d + c_{ag} = C_l + c_{ag}$$

und

$$c_{ag} = \alpha l$$

$$C_d = C_l = l[1-\alpha],$$

$$L = C_d + C_l + c'_{ag} = l[2(1-\alpha) + \sqrt{2}\,\alpha]. \qquad \ldots VII)$$

Die Forderung der Theorie habe ich mit den Angaben über die Löslichkeit der Silbersalze der *r*-Valeriansäure und der inactiven Methyläthylessigsäure — die bekanntlich in *r*- und *l*-Valeriansäure zerlegt werden kann — verglichen.

Nach Markwald[1] lösen 100 *g* Wasser bei 20° C. 0·73 *g* *r*-valeriansaures Silber. Diese Lösung ist, da das Moleculargewicht des Silbervalerats 209 beträgt, etwa $^1/_{29}$ normal. Der Dissociationsgrad α einer gleichconcentrierten Silbernitratlösung ist rund 0·85. Aus diesen beiden Daten berechnet sich die Löslichkeit eines Gemenges von *r*- und *l*-valeriansaurem Silber nach VII zu

$$L = 0 \cdot 73[2 - 0 \cdot 59 \times 0 \cdot 85] = 1 \cdot 10,$$

während Sedlitzky[2] die Löslichkeit des Silbersalzes der inactiven Methyläthylessigsäure bei dieser Temperatur = 1·177 findet. Dieses Ergebnis stimmt auch mit der von Markwald gefundenen Thatsache überein, dass inactives methyläthylessigsaures Silber ein Gemenge von *d*- und *l*-Salz ist.

---

[1] Berl. Ber., XXXII, S. 1089.

[2] Monatshefte für Chemie, 1887, S. 563.

Zur Kenntnis des Gleichgewichtes zwischen Maltose und Dextrose

von

Dr. **C. Pomeranz.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1902.)

Vor einiger Zeit veröffentlichte Croft Hill[1] eine Untersuchung über die Wirkung von Maltose auf Dextrose- und Maltoselösungen, deren Ergebnis für den Chemiker wie für den Physiologen von ganz besonderem Interesse ist. Die Versuchsanordnung, deren Hill sich beim Studium dieser Enzymreaction bediente, war folgende: Zuckerlösungen von verschiedener Concentration wurden nach vorhergegangener sorgfältiger Sterilisation mit dem Enzym versetzt und mit Toluol überschichtet in einem Thermostaten mehrere Monate sich selbst überlassen. Um den Fortschritt der Reaction zu verfolgen, wurden von Zeit zu Zeit den Lösungen Proben entnommen und in denselben das Verhältnis von Traubenzucker und Maltose bestimmt. Diese Bestimmung ließ sich titrimetrisch und polaristrobometrisch ausführen, da sowohl das Drehungs-, als auch das Reductionsvermögen gegen alkalische Kupferlösung der beiden Zuckerarten beträchtlich differieren.

Die nach beiden Methoden ausgeführten Messungen stimmen untereinander recht gut überein.

Hill stellte nun fest, dass die Hydrolyse der Maltose praktisch erst dann eine vollständige ist, wenn die Maltoselösungen sehr verdünnt — etwa einprocentig — sind. In

[1] J. of chem. Soc., 1898, Mai.

concentrierteren Lösungen bleibt immer unangegriffene Maltose zurück, deren Menge um so größer ist, je concentrierter die ursprüngliche Maltoselösung war.

Es kommt daher die Reaction zum Stillstande, bevor noch alles in der Lösung vorhandene Disaccharid hydrolysiert ist; was auf die Umkehrbarkeit dieses Vorganges und somit auch der Enzymwirkung hindeutet. Auf den unvollständigen Verlauf der Enzymreactionen hatten vor Hill schon mehrere Forscher, namentlich Tamman[1] hingewiesen, doch gelang es erst Hill, einen exacten Beweis für die Umkehrbarkeit eines derartigen Processes zu erbringen. Zu diesem Zwecke versetzte er zwei gleich concentrierte Lösungen von Maltose und Dextrose (40procentig) mit dem Ferment und bestimmte, nachdem die Reaction zum Stillstande gekommen war, das Verhältnis von Maltose und Dextrose; dasselbe wurde in beiden Fällen gleich groß — etwa wie 15 : 85 — gefunden.

Dieser Befund ist eine der wichtigsten Stützen der Annahme, dass der hier besprochene enzymatische Process reversibel ist.

Bei der principiellen Wichtigkeit der hier behandelten Frage erscheint es daher von Interesse, wenn für die Richtigkeit der obigen Annahme noch ein weiterer Beweis erbracht wird, der ebenso schlagend ist wie der erste.

Ist nämlich die Hydrolyse der Maltose ein reversibler Vorgang, so muss die Reaction nach folgendem Schema verlaufen:

$$\text{Maltosehydrat} \leftrightarrows \text{Dextrose} + \text{Dextrose}.$$

Für den Fall des Gleichgewichtes folgt aus dem Guldberg-Waage'schen Massenwirkungsgesetz.

$$k_1 C_{\text{Maltosehydrat}} = k_2 C^2_{\text{Dextrose}},$$

daher

$$\frac{C^2_{\text{Dextrose}}}{C_{\text{Maltosehydrat}}} = \frac{k_1}{k_2} = K.$$

In den vorhergehenden Gleichungen bedeutet C die Concentration der Dextrose, respective Maltose (Gramm-Molecüle im Liter).

[1] Tamman, Zeitschr. für physik. Chemie, 16, 271.

Diese Beziehung habe ich nun an den Versuchsdaten, die in der citierten Abhandlung enthalten sind, geprüft und, wie die nachstehende Tabelle zeigt, ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment mit Rücksicht auf die Schwierigkeit der Messungen eine ausgezeichnete. In der Tabelle sind die Zahlen der Spalte I und II der Hill'schen Arbeit entnommen, diejenigen der drei übrigen Spalten sind von mir berechnet.

I	II	III	IV	V
Die zu Beginn des Versuches in 100 cm^3 Lösung enthaltene Maltosemenge in Grammen	Dextrosemenge nach Eintritt des Gleichgewichtes in Procenten der ursprünglichen Zuckermenge	Concentration der Dextrose nach Eintritt des Gleichgewichtes	Concentration der Maltose nach Eintritt des Gleichgewichtes	$K = \frac{C^2_{Dextrose}}{C_{Maltosehydrat}}$
39·23	85	1·85	0·163	20·9
20·00	90·5	1·006	0·052	19·8
10·00	94·5	0·525	0·015	18·4
4·00	98	0·2176	0·0022	21·3
2·00	99	0·1099	0·0006	20·1
				Mittel = 20·3

Von den fünf in der Tabelle angeführten Versuchen, aus denen die Constante K berechnet ist, wurden die ersten drei bei einer Temperatur von 36° C., die beiden letzten bei 40° C. ausgeführt. Es scheint daher auf den ersten Blick unzulässig, die Constante aus den drei ersten Versuchen der aus den zwei letzten gleichzusetzen, da ja im allgemeinen K von der Temperatur abhängig ist.

Nach der von van t'Hoff in seiner chemischen Dynamik entwickelten Formel

$$\frac{d\, l_n K}{d T} = \frac{Q}{R T^2}$$

ist die Veränderlichkeit der Gleichgewichtsconstante K mit der Temperatur von der Wärmetönung der Reaction Q abhängig.

Ist $Q = 0$, so wird auch $\frac{d l_n K}{d T} = 0$, daher K unabhängig von der Temperatur.

Nun ist nach den Messungen von Stohmann und Langbein die Verbrennungswärme von einem Gramm-Molecül Dextrose gleich 430 Calor und die von einem Gramm-Molecül Maltosehydrat gleich 867 Calor.; die Wärmetönung beim Übergange von zwei Molecülen Dextrose in ein Molecül Maltosehydrat beträgt daher

$$860-867 = -7 \text{ Calor.}$$

Diese Wärmetönung ist so gering, dass sie innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liegt, und daher kann die Constante K im vorliegenden Falle als von der Temperatur unabhängig — wenigstens innerhalb der Grenzen, zwischen denen die Versuche ausgeführt wurden — angesehen werden.

Über das Oxim des Diacetonalkohols und über ein Oxyhexylamin

von

M. Kohn und **G. Lindauer.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Mai 1902.)

Vor kurzem berichtete der eine von uns über das Oxim des Diacetonamins und über das durch Reduction entstehende Diamin (2, 4-Diamino-2-methylpentan).[1]

Im Nachfolgenden sei über ähnliche Versuche am Diacetonalkohol berichtet, welche hier zu einem Oxyamin führen mussten. Dieses Oxyamin war schon deshalb von Interesse, weil es ein Stellungsisomeres darstellt des von Heintz entdeckten Diacetonalkamins (2-Amino-2-methyl-4-oxypentan)[2] $(CH_3)_2.C(NH_2).CH_2.CH(OH).CH_3$. Auch waren die in der Literatur beschriebenen Oxyamine nach anderen Methoden dargestellt worden als derjenigen, die wir einschlugen; wie überhaupt über die Reduction hydroxylierter Oxime in der Literatur keine Angaben gefunden wurden.

Die Darstellung des von dem früher genannten Forscher entdeckten Diacetonalkohols geschah nach den Angaben von Kölichen.[3] Aceton wurde mit kalt gesättigter Natronlauge circa 30 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann im Scheidetrichter von der Lauge getrennt, Kohlensäuregas zur Neutralisation des gelösten Alkali eingeleitet und von

---

[1] M. Kohn, Monatshefte für Chemie, Jännerheft 1902.

[2] Ann., 183, 290.

[3] Ph. Ch., 33, 129.

dem Carbonat abfiltriert. Bei der mit einem Aufsatz vorgenommenen Destillation wurde der Diacetonalkohol in der von Kölichen angegebenen Ausbeute erhalten (Siedepunkt 160 bis 165°). Das abdestillierte Aceton konnte zur Condensation neuerdings verwendet werden, lieferte jedoch geringere Ausbeuten an Alkohol.

Oximierung des Diacetonalkohols.

Der Diacetonalkohol wurde in wässerig-alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumcarbonat versetzt und dann portionenweise die wässerige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat hinzugefügt. Nach 24stündigem Stehen wurde ausgeäthert, der Äther und Alkohol unter gewöhnlichem Drucke, das zurückgebliebene Öl im Vacuum destilliert. Dieses gieng constant über:

19 *mm* Druck ...... 130°
24 *mm* » ...... 136°
29 *mm* » ...... 140°

Zu Beginn der Destillation erschienen nadelförmige Krystalle in geringer Menge; das Oxim selbst sammelte sich als Öl an, das nach mehrtägigem Stehen in körnigen Drusen erstarrte. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Petroleumäther. Es konnte daher aus einem Gemenge von Ligroin und Äther durch Abdunsten des letzteren in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Eine Schmelzpunktbestimmung ergab, dass die vacuumtrockenen Krystalle bei 54° deutlich sintern und zwischen $57\frac{1}{2}$ und $58\frac{1}{2}$° schmelzen. Diese Erscheinung dürfte wohl mit dem Vorhandensein von stereoisomeren Modificationen zusammenhängen, zumal man solches bei Oximen häufig beobachtet hat.

Die Ausbeute an Oxim kam dem Gewichte der angewandten Alkoholmenge gleich.

Bei der Elementaranalyse ergaben:

I. 0·3139 *g* Substanz 0·6350 *g* CO_2 und 0·2785 *g* H_2O.
II. 0·2378 *g* Substanz lieferten 23 cm^3 feuchten Stickstoff bei 19° und 738 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{13}NO_2$
C	55·17	54·96
H	9·85	9·92
N	10·79	10·68

Reduction des Oxims zum Oxy-β-isohexylamin (4-Amino-2-methyl-2-oxypentan).

Wir versuchten die Reduction des beschriebenen Oxims sowohl in absolut alkoholischer Lösung mit Natrium bei höherer Temperatur, als auch in verdünnter essigsaurer Lösung mittels Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur.

Nach dem ersteren Verfahren wurden 10 *g* Oxim in 200 *g* absolutem Alkohol gelöst, Natrium stückweise im Überschuss eingetragen und die Reaction später durch Erwärmen unterstützt. Das mit Wasser verdünnte Reactionsproduct wurde im Wasserdampfstrome bis zur neutralen Reaction des Destillates destilliert. Diese alkalische Flüssigkeit lieferte nach dem genauen Neutralisieren mit Salzsäure und Eindampfen auf dem Wasserbade einen nur schwach gefärbten Sirup, der beim Stehen große Krystalle des Chlorhydrates der Base absetzte und schließlich vollkommen erstarrte. Aus dem Chlorhydrat wurde die Base durch concentriertes Kali in Freiheit gesetzt, die Flüssigkeit ausgeäthert und die ätherische Lösung über festem Kali getrocknet.

Nach dem Abdunsten des Äthers destillierte bei 174° eine leicht bewegliche Flüssigkeit über von schwach aminartigem Geruch, welche bald erstarrte. Es war dies das gesuchte Oxy-β-isohexylamin.

Nach dem zweiten Verfahren wurde das Oxim partienweise zu 20 *g* in circa zehnprocentiger wässeriger Lösung mit der dreifachen der berechneten Menge fünfprocentigen Natriumamalgams reduciert und die Flüssigkeit durch Essigsäure stets sauer erhalten.

Die Flüssigkeiten, vom Quecksilber abgegossen, wurden vereinigt, dann auf dem Wasserbade eingeengt, durch festes Kali die Base in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf abdestilliert; im übrigen wurde so wie nach dem ersten Verfahren gearbeitet.

Zu bemerken wäre noch, dass beim Reducieren in alkoholischer Lösung größere Concentration zu vermeiden ist, da sonst Braunfärbung der Masse eintritt, infolge theilweiser Verharzung. Auch ist beim Neutralisieren der alkalischen Destillate ein Überschuss von Salzsäure zu vermeiden, der auf das Amin zum Theil verharzend einwirkt. Wir erhielten in solchen Fällen neben der eigentlichen Base noch eine niedriger siedende Fraction von stark aminartigem Geruche, welche Bromwasser rasch entfärbte und somit ungesättigte Basen enthält. Da sich dieselbe jedoch in nicht allzu großer Menge bildete, haben wir von einer Untersuchung derselben abgesehen. Wir haben das alkalische Destillat auch mit Oxalsäure neutralisiert und die Base aus dem Oxalat isoliert; doch ist diese Methode nicht empfehlenswerter, da die größere Menge von abgeschiedenem oxalsauren Kali das Ausäthern nicht gerade erleichtert.

Was die Ausbeuten betrifft, so lieferten beide Methoden die gleichen Resultate. Aus 100 *g* Oxim erhielten wir 60 *g* rohes Chlorhydrat, aus welchem 40 *g* Base vom Siedepunkte 174° resultierten.

Das Oxy-β-isohexylamin stellt, wie erwähnt, geschmolzen eine leichtbewegliche Flüssigkeit dar, die in gut verschlossenen Gefäßen leicht krystallisiert. Es besitzt schwach aminartigen Geruch, ist sehr hygroskopisch, so dass es an der Luft bald zerfließt. In Wasser löst es sich unter Erwärmen, ferner ist es in Äther, Alkohol und Benzol löslich. Die Schmelzpunktsbestimmung, in der Capillare ausgeführt, zeigte, dass der Körper bei 29° erweicht und bei 35° geschmolzen ist. Wir haben jedoch mit Rücksicht auf das sehr hygroskopische Verhalten des Körpers noch dessen Erstarrungstemperatur bestimmt, indem wir in einem Gefäße mit luftdicht eingesetztem Thermometer eine größere Menge der Verbindung verflüssigten, dann einen Krystall hineinwarfen und unter Umschütteln die Erstarrungstemperatur beobachteten. Sie liegt bei 36°.

Nachstehend geben wir die vollständige Analyse des Körpers:

I. 0·2657 *g* Substanz gaben 0·3065 *g* H_2O und 0·5970 *g* CO_2.

II. 0·1499 *g* Substanz gaben 16 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 16° und 743 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{15}NO$
C	61·28	61·54
H	12·82	12·83
N	12·16	11·97

Dampfdichte nach Bleier-Kohn: 0·0229 *g* der Substanz, im Toluoldampf vergast, lieferten eine Druckerhöhung von 250 *mm* Paraffinöl (Constante für Toluol = 1269).

Das Moleculargewicht berechnet sich daraus mit 116·2 statt 117.

Mit Rücksicht auf die genau ermittelte Constitution des Diacetonalkohols können wir vorliegende Processe durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big> C(OH).CH_2.CO.CH_3 + H_2NOH =$$

Diacetonalkohol

$$= (CH_3)_2C(OH).CH_2.C:N.OH\ .CH_3 + H_2O$$

Oxim des Diacetonalkohols

$$(CH_3)_2.C(OH).CH_2.C:N.OH\ .CH_3 + 4H =$$

$$= (CH_3)_2C(OH).CH_2.CH.(NH_2)CH_3 + H_2O$$

Oxy-β-isohexylamin.

Von Derivaten der Base haben wir das Chlorhydrat, das Oxalat, sowie das Chloroplatinat untersucht.

Das erwähnte rohe Chlorhydrat wurde zur Reinigung auf Thonplatten gebracht, wiederholt mit Alkohol befeuchtet und im Vacuum getrocknet. Die Krystalle stellen eine weiße zerfließliche Masse dar.

Die Chlorbestimmung in 0·4505 *g* des Chlorhydrates lieferte 0·4128 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{15}NO.HCl$
Cl	22·62	23·08

Für die Darstellung des Oxalates haben wir die Base in Wasser gelöst, mit wässeriger Oxalsäure neutralisiert, am

Wasserbade eingedampft und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Das Oxalat bildet glänzende Blättchen, die bei 211 bis 212° unter Aufschäumen schmelzen.

Aus 0·1546 *g* Oxalat wurde nach Dumas 12 *cm*³ feuchter Stickstoff bei 21° und 737 *mm* Barometerstand erhalten.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2\,C_6H_{15}NO+C_2O_4H_2$
N........	8·56	8·64

Das Ergebnis weist auf ein neutrales Oxalat hin.

Das Chloroplatinat wurde dargestellt, indem die concentrierte Lösung des Chlorhydrates mit einer concentrierten Platinchloridlösung im Überschusse versetzt wurde. Nach einigem Stehen schieden sich aus der Flüssigkeit große, orangerothe Krystalle ab, die beim Concentrieren der Lösung im Vacuum sich noch vermehrten. Es wurde abgesaugt, zunächst mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und das im Vacuum getrocknete Salz der Analyse unterworfen.

0·2805 *g* Chloroplatinat hinterließen beim Abglühen 0·0847 *g* metallisches Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2\,(C_6H_{15}NO.HCl)+PtCl_4$
Pt........	30·19	30·27

Allerdings fand sich in der Literatur eine Angabe über unseren Körper. Kerp[1] reducierte das Oxim des Mesityloxydes und erhielt ein Gemenge von mehreren Basen. Unter diesen wurde in nur kleiner Menge (Fraction 171 bis 174°), eine Oxybase erhalten, deren Zusammensetzung durch Analyse des Oxalates bestimmt wurde. Die Entstehung derselben erklärt sich der genannte Forscher in der Weise, dass er außer der Reduction des Oxims noch eine Wasseranlagerung an den ungesättigten Körper annimmt. Mit Rücksicht auf diese

[1] Ann., 290, 134 und 151.

Bildungsweise stellt Kerp eine Alternative bezüglich der Constitution der Oxybase auf:

$$(CH_3)_2C=CH.\underset{\underset{N.OH}{\|}}{C}.CH_3,$$

Mesityloxydoxim

$$1.\ (CH_3)_2.\underset{\underset{OH}{|}}{C}.CH_2.\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}.CH_3, \quad 2.\ (CH_3)_2.CH.CH.\underset{\underset{OH}{|}}{CH}.\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH_3}$$

Oxybase.

Von diesen beiden Formeln spricht Kerp der ersteren größere Wahrscheinlichkeit zu. Die von uns erhaltene Oxybase kann mit Rücksicht auf ihre Darstellungsweise nur die Constitution

$$(CH_3)_2.\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CH_2.\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}.CH_3$$

besitzen. In gewisser Beziehung decken sich auch die Angaben Kerp's mit unseren Resultaten. So stimmt der Schmelzpunkt des Oxalates, von Kerp mit 206° angegeben, mit dem von uns gefundenen (211 bis 212°) annähernd überein. Als Siedepunkt wird 171 bis 174° angegeben. Wir haben die Base in größerer Menge und reiner Form dargestellt, so dass wir als scharfen Siedepunkt die Temperatur von 174° (uncorr.) bei 745 *mm* Barometerstand festsetzen können. Allerdings können wir der Behauptung, dass die Base eine Flüssigkeit ist und kein krystallisierendes Platinchloriddoppelsalz liefert, nach dem bisher Gesagten nicht beipflichten.

Vergleichen wir noch das Heintz'sche Alkamin mit dem stellungsisomeren Oxy-β-isohexylamin, so findet man bei fast vollkommener Gleichheit der Siedepunkte (Alkamin 174 bis 175°, Oxy-β-isohexylamin 174°) eine auffällige Differenz in den Schmelzpunkten. Es dürfte dies mit der tertiären Hydroxylgruppe zusammenhängen, wenn man andere Fälle, wie etwa die isomeren Butylalkohole, berücksichtigt.

Wir haben auch gefunden, dass die Base mit Aldehyden heftig reagiert, und behalten uns die Untersuchung dieser Condensationsproducte vor.

Phenylthioharnstoff und Penthiazolinderivat aus dem Oxy-β-isohexylamin.

Da das Heintz'sche Alkamin einen krystallisierenden Thioharnstoff und einen Penthiazolinkörper liefert,[1] so versuchten wir, ob dies auch mit der beschriebenen Base möglich sei. Der Versuch bestätigte dies.

Um den Thioharnstoff zu erhalten, lässt man 3 *g* Oxamin auf 3·2 *g* Phenylsenföl einwirken, wobei starke Wärmeentwickelung eintritt. Der Thioharnstoff wird aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute circa 5 *g*. Schmelzpunkt 131 bis 132°.

I. 0·2880 *g* Substanz lieferten 0·6492 *g* CO_2 und 0·2048 *g* H_2O.

II. 0·1854 *g* gaben nach Dumas 17·5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 18·5° und 755 *mm* Druck.

III. 0·2716 *g* gaben bei einer Schwefelbestimmung nach Kolbe 0·2490 *g* $BaSO_4$.[2]

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{20}N_2OS$
C	61·48	61·90
H	7·90	7·94
N	10·82	11·11
S	12·59	12·69

Die Constitution der beiden isomeren Thioharnstoffe ist folgende:

$$CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC(CH_3)_2.CH_2.CHOH.CH_3\end{cases}$$

Phenylthioharnstoff des Alkamins,

[1] Kahan, B. B., 30, 1318.

[2] Bemerkenswert erscheint das Verhalten der beiden Schwefelverbindungen gegen Salpetersäure. Bei fünfstündigem Erhitzen mit rauchender Säure (sp. G. = 1·49) auf 230° blieb ein großer Theil der Substanz unangegriffen.

$$\mathrm{CS}\begin{cases}\mathrm{NHC_6H_5}\\ \mathrm{NHCH(CH_3)CH_2C(OH):(CH_3)_2}\end{cases}$$

Phenylthioharnstoff des Oxy-β-isohexylamins.

Wird der Phenylthioharnstoff (2 *g*) mit rauchender Salzsäure (20 cm^3) im Einschlussrohr $2^1/_2$ Stunden auf 110° erhitzt, so erleidet er eine analoge Zersetzung wie der Thioharnstoff des Diacetonalkamins.[1] Mit Rücksicht auf die Beobachtungen Gabriels und seiner Schüler[2] dürfte die Bildung dieses Körpers im Sinne folgender Gleichung erfolgen:

$$\mathrm{CS}\begin{cases}\mathrm{NHC_6H_5}\\ \mathrm{N|H|CH(CH_3)CH_2C|OH|(CH_3)_2}\end{cases}$$

$$= \begin{array}{l}\mathrm{S{-}C(CH_3)_2{-}CH_2}\\ \quad\mid \qquad\qquad\quad \mid\\ \mathrm{C_6H_5NH.C{=}N{-}{-}{-}CH(CH_3)}\end{array} + \mathrm{H_2O}$$

Nachfolgende Analysenzahlen bestätigen diesen Vorgang.

I. 0·2879 *g* Substanz gaben 0·7039 *g* CO_2 und 0·1943 *g* H_2O.

II. 0·1798 *g* lieferten 19 cm^3 feuchten Stickstoff bei 21° und 757 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{18}N_2S$
C	66·68	66·67
H	7·49	7·69
N	11·97	11·96

Dieser ψ-Thioharnstoff ist ein in Wasser unlöslicher Körper, der sich jedoch leicht in verdünnten Säuren löst, somit gleiche basische Eigenschaften besitzt wie die isomere Verbindung aus dem Diacetonalkamin. Er schmilzt bei 131 bis

[1] Die weitere Aufarbeitung des Röhreninhaltes wurde nach den Angaben Kahan's; B. B., 30., 1318, vorgenommen.

[2] B. B., 27, 3515; 30, 1324.

132°, während der Fusionspunkt der isomeren Verbindung bei 147 bis 148° liegt.

Aus dem vorliegenden Penthiazolinderivate konnten wir auch ein Chloroplatinat darstellen. Wir haben zu diesem Ende die salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt, wobei ein lichtgelber, in Wasser schwer löslicher Niederschlag ausfiel, der mit Wasser gewaschen und im trockenem Zustande aus 0·2377 *g* beim Abglühen 0·0529 *g* Platin hinterließ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_{13}H_{18}N_2S.HCl)+PtCl_4$
Pt	22·26	22·12

Chlorierung des Oxy-β-isohexylamins.

Wir versuchten, in dem Oxy-β-isohexylamin durch Einwirkung von rauchender Salzsäure die Hydroxylgruppe durch Chlor zu ersetzen. Doch sind unsere darauf abzielenden Versuche bisher erfolglos geblieben, da das Amin gegenüber rauchender Salzsäure sehr beständig zu sein scheint.

Als wir das Amin mit einem Überschusse an rauchender Salzsäure (sp. G. = 1·20) 4 Stunden auf 125° erhitzt hatten — auf 4 *g* Amin kamen etwa 35 cm^3 Säure — erhielten wir beim Abdampfen auf dem Wasserbade einen schwach gefärbten Sirup. Wir führten diesen in ein Chloroplatinat über, das wir analysierten.

I. 0·1404 *g* Substanz ließen beim Abglühen 0·0423 *g* Platin zurück.

II. 0·3515 *g* gaben auf demselben Wege 0·1091 *g* Platin.

Daraus berechnet sich auf 100 Theile:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet auf unveränderte Base $2(C_6H_{15}NO.HCl.)PtCl_4$	Berechnet auf chlorierte Base $2(C_6H_{14}NCl.HCl)+PtCl_4$
Pt....	30·13	31·00	30·27	28·6

Wie die gefundenen Werte zeigen, fand ein Angriff der Salzsäure auf das Amin nicht statt, während das Diacetonalkamin unter den geschilderten Umständen eine Chlorierung erleidet.[1]

---

[1] Kahan, Berl. Ber. 30, 1318.

Vielleicht dürfte dies mit der tertiären Stellung der Hydroxylgruppe zusammenhängen, wogegen das Diacetonalkamin mit secundärer Hydroxylgruppe der Chlorierung zugänglicher ist.

Zum Schlusse möchten wir auch erwähnen, dass wir die Darstellung noch anderer Oxyamine im Auge haben. Wir sind nämlich mit der Reduction der im hiesigen Laboratorium dargestellten Aldoloxime beschäftigt und hoffen, darüber baldigst berichten zu können.

Über Cinchomeronsäureester und Apophyllensäure

von

Dr. **Alfred Kirpal.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1902.)

Herr Kaas[1] hat durch partielle Verseifung des neutralen Esters der Cinchomeronsäure mit alkoholischem Kali einen sauren Ester erhalten, welcher isomer ist mit der von Goldschmiedt und Strache[2] durch Einwirkung von Alkohol auf Cinchomeronsäureanhydrid dargestellten Estersäure. Für letztere wurde durch die Untersuchung von Ternajgo,[3] der bekanntlich das Silbersalz der Estersäure trocken destillierte und Isonicotinsäureester erhielt, die Structur als die eines γ-Esters wahrscheinlich.

Als ein sicherer Beweis für die γ-Stellung des Alkyls konnte die Bildung des Isonicotinsäureesters damals nicht aufgefasst werden, wie vor kurzem[4] von mir ausführlich dargelegt wurde; daher habe ich durch Überführen des Esters in die Aminsäure und Anwendung des Hofmann'schen Abbaues die Constitution dieses Esters als Cinchomeronsäure-γ-Ester sichergestellt. Es freut mich, dass Herr Kaas durch Auffindung des zweiten Esters der Cinchomeronsäure in die Lage versetzt wurde, die Richtigkeit meiner Constitutionsbestimmung zu bestätigen.[5]

[1] Anzeiger der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, 1902, Nr. 3.

[2] Monatshefte für Chemie, *10*, 157 (1889); *11*, 137 (1890).

[3] Ebenda, *21*, 446 (1900).

[4] Anzeiger der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, 1902, Nr. 1 (9. Jänner).

[5] Ebenda, 1902, Nr. 9 (17. April).

In meiner Abhandlung[1] »Über die Ester der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure« wurde zur näheren Charakterisierung der Cinchomeron-γ-Methylestersäure ihr Verhalten gegen Metallsalzlösungen untersucht und das Resultat in einer kleinen tabellarischen Übersicht zusammengefasst. Die Reactionen wurden in der Weise durchgeführt, dass die mit Ammoniak neutralisierte Esterlösung mit einem geringen Überschusse des Fällungsmittels in der Kälte versetzt wurde. Unter anderem entstand mit Kupferacetat ein blaugrüner Niederschlag, der sich weder bei langem Stehen, noch beim Erwärmen veränderte. Wenn Herr Kaas den Versuch in dieser Weise wiederholt, wird er die Richtigkeit meiner Angaben nicht mehr bezweifeln und wird die gefundene Differenz seiner Beobachtung und meiner Angaben anders stilisieren, da sich dieselben nicht widersprechen, sondern gegenseitig ergänzen.

Das violette Kupfersalz des Herrn Kaas kann jedesmal erhalten werden, wenn zu einer mit Ammoniak neutralisierten Lösung des Esters geringe Mengen Kupferacetat zugefügt werden; bei Vermehrung des Zusatzes von Kupferacetat wird die Farbe des Niederschlages allmählich lichter, bis schließlich bei einem geringen Überschusse des Fällungsmittels der von mir beschriebene grünblaue Niederschlag entsteht.

Offenbar bilden sich je nach den Versuchsbedingungen Salze verschiedener Zusammensetzung; Herr Kaas erhielt, wie seine Analyse zeigt, das neutrale Kupfersalz der Cinchomeron-γ-Methylestersäure, welches in seinem Aussehen sehr charakteristisch ist.

Von mir wurden seinerzeit, da es mir nur um Reactionen zu thun war, die verschiedenen Niederschläge nicht analysiert und über deren Zusammensetzung natürlich auch in keiner Weise Äußerungen gethan.

Ein eigenartiges, der Cinchomeronsäure analoges, Verhalten zeigt die Estersäure, wenn die durch Kali neutralisierte Lösung mit wenig Kupferacetat versetzt wird; es bildet sich beim Erwärmen ein flockiger lichtblauer Niederschlag, der beim Erkalten wieder in Lösung geht; diese Erscheinung kann öfter

[1] Monatshefte für Chemie, *20*, 766 (1899).

wiederholt werden, bis schließlich ein violblaues Kupfersalz entsteht.

Herr Kaas untersuchte die Einwirkung von Jodmethyl auf Cinchomeronsäure-γ-Methylester und auf Cinchomeronsäureanhydrid; hiebei kommt er zu keinem abschließenden Ergebnis, indem er angibt:

»Die Apophyllensäure entsteht aber auch aus dem α-Ester[1] in geringer Menge, wenn derselbe mit Jodmethyl reagiert, und aller Wahrscheinlichkeit nach, auch wenn ein bisher in reinem Zustande nicht isoliertes Additionsproduct von Cinchomeronsäureanhydrid und Jodmethyl aus Methylalkohol umkrystallisiert wird.«

Herr Kaas hat offenbar übersehen, dass ich schon vor Jahresfrist, gelegentlich der Entdeckung des Chinolinsäurebetaïns, die Einwirkung von Jodmethyl auf Chinolinsäureanhydrid eingehend studiert habe und die hiebei durchgeführten Reactionen auch auf die Cinchomeronsäure übertrug;[2] aus dem Additionsproducte von Cinchomeronsäureanhydrid und Jodmethyl entsteht nämlich mit Methylalkohol der Ester des Jodmethylats, aus welchem durch Silberoxyd ein Betaïnester erhalten wird. Apophyllensäure kann bei dieser Reaction nicht gebildet werden; auf Seite 5 meiner Arbeit heißt es:

»Die Einwirkung von Jodmethyl auf Chinolinsäureanhydrid erfolgt außerordentlich glatt; ich habe versucht, dieselbe Reaction

---

[1] Herr Kaas bezeichnet seinen durch partielle Verseifung dargestellten Ester der Cinchomeronsäure, bevor er dessen Structur experimentell ermittelt hatte, als β-Ester, während er den isomeren Ester, der nur in β- oder γ-Stellung alkyliert sein kann, als α-Ester unterscheidet. Nach dem allgemein gebräuchlichen Pyridinschema

γ
β' β
α' α
N

ist eine derartige Bezeichnung, wenn auch nur provisorisch, nicht empfehlenswert, da sie leicht zu Irrthümern und Verwechslungen Anlass geben kann; in obigem Citate bedeutet also α-Ester soviel wie γ-Ester.

[2] Monatshefte für Chemie, *22*, 361 (1901).

auf Cinchomeronsäureanhydrid anzuwenden und gefunden, dass sie in derselben Weise verläuft; auch hier bildet sich das Jodmethylat des Anhydrids, welches mit Wasser Apophyllensäure und mit Alkohol ihren Ester gibt.«

Es wurden damals die experimentellen Belege hiefür nicht veröffentlicht und für einen späteren Zeitpunkt vorbehalten, da nicht erwartet werden konnte, dass in das von mir seit zwei Jahren bearbeitete Gebiet von anderer Seite eingegriffen werden würde.

Im folgenden gebe ich die seinerzeit gefundenen Daten.

Apophyllensäure.

Cinchomeronsäureanhydrid wird mit einem Überschusse von Jodmethyl 4 Stunden im Rohre auf 100° erhitzt; beim Öffnen desselben zeigte sich kein Druck. Das Reactionsproduct bestand aus Cinchomeronsäureanhydridmethyljodid und bildete eine lockere, durch Jod gefärbte Masse; diese wurde nach Verjagen des überschüssigen Jodmethyls in Wasser gelöst und mit Silberoxyd geschüttelt.

Das farblose Filtrat schied beim Einengen die bekannten Formen der Apophyllensäure ab; Schmelzpunkt 242°.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$\text{(CO, CO} > \text{O, N)} + JCH_3 = \text{(CO, CO} > \text{O, } CH_3NJ\text{)}$$

$$\text{(CO, CO} > \text{O, } CH_3NJ\text{)} + H_2O = \text{(COOH, CO, } CH_3N\text{—O)} + HJ.$$

Cinchomeronsäuremethylbetaïnmethylester,

$$CO_2(CH_3).C_5H_3N(CH_3)\langle{}^{CO}_{O}.$$

Der Ester wurde nach folgenden zwei Methoden dargestellt:

I. Aus Cinchomeronsäureanhydridmethyljodid nach der Gleichung:

```
CO ——                         COOCH3
  /\  > O                       /\
 /  \CO/                       /  \CO
|    |     + CH3OH =          |    |  :     + HJ.
 \  /                          \  /   |
  \/                            \/
CH3NJ                         CH3N—O
```

Das Jodmethylat des Anhydrids wird in Methylalkohol gelöst, mit Silberoxyd geschüttelt und das Filtrat mit Thierkohle entfärbt. Nach Verjagen des Lösungsmittels erhält man einen krystallinisch erstarrenden Rückstand, welcher nach dem Abpressen auf Thon aus absolutem Methylalkohol umkrystallisiert wird. Man erhält lange farblose Prismen, welche bei raschem Erhitzen einen Zersetzungspunkt von 218° zeigen.

Der Ester ist zerfließlich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, fast unlöslich in Äther. Die Structur desselben entspricht jedenfalls dem obigen Formelbilde, da er auch durch Einwirkung von Jodmethyl auf Cinchomeronsäure-γ-Ester entsteht.

II. Aus Cinchomeronsäure-γ-Methylester und Jodmethyl:

```
COOCH3                 COOCH3              COOCH3
  /\                     /\                  /\
 /  \COOH               /  \COOH            /  \CO
|    |     + JCH3 =         |        =     |    | |     + HJ.
 \  /                   \  /                \  /  |
  \/                     \/                  \/   |
  N                    CH3NJ               CH3N—O
```

2 *g* des Esters werden in Methylalkohol gelöst und unter Zusatz von Jodmethyl 2 Stunden unter Rückfluss auf dem Wasserbade erhitzt; nach Verjagen des überschüssigem Jodmethyls wird mit Silberoxyd geschüttelt. Aus dem klaren Filtrate scheidet sich beim Eindampfen der Ester nahezu farblos ab; die Umsetzung ist eine vollständige.

0·1436 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·1756 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_5N(OCH_3)$
OCH_3	16·14	15·89

Einwirkung von Thionylchlorid auf Apophyllensäure.

Thionylchlorid, von H. Meyer[1] vielfach verwendet, wirkt auf Apophyllensäure in der Weise ein, dass unter Sprengung der Betaïnbindung das Chlormethylat von Cinchomeronsäureanhydrid entsteht.

$$C_5H_3(COOH)(CO)N(CH_3)O + SOCl_2 = C_5H_3(CO)_2O \cdot CH_3NCl + SO_2 + HCl.$$

1 *g* Apophyllensäure, fein gepulvert, wurde in einem Rohre mit 10 cm^3 Thionylchlorid übergossen, beim Erwärmen trat lebhafte Reaction ein; nach einstündigem Erhitzen wurde das Thionylchlorid im Vacuum abdestilliert. Der pulverige Rückstand gab, analog wie das Jodmethylat des Cinchomeronsäureanhydrids, mit Wasser Apophyllensäure und mit Methylalkohol Cinchomeronsäuremethylbetaïn-γ-Methylester.

Eine Analyse des Chlormethylates wurde nicht durchgeführt, da dasselbe in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich zu sein scheint.

Wie von mir gefunden wurde[2] und Herr Kaas[3] bestätigen konnte, geht Cinchomeronsäure-γ-Methylester beim Erhitzen durch Umlagerung in Apophyllensäure über; es wurde daher letzterer von mir die Structur eines β-carboxylierten Isonicotinsäurebetaïns als möglich zugesprochen. Inzwischen hat Herr Kaas[4] auch Cinchomeronsäure-β-Methylester durch Umlagerung in Apophyllensäure überführen können. Diese eigen-

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 109 (1901).

[2] Anzeiger der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, 1902, Nr. 1.

[3] Ebenda, 1902, Nr. 3.

[4] Ebenda, 1902, Nr. 9.

artige Erscheinung dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, dass in dem einen oder anderen Falle ein Platzwechsel des Alkyls von Carboxyl zu Carboxyl der Betaïnbildung vorausgeht; deshalb dürfte es von Interesse sein, vergleichend zu untersuchen, unter welchen Bedingungen, insbesondere bei welcher Minimaltemperatur die Umlagerung erfolgt.

Ein Anhaltspunkt für die Beurtheilung dieser Frage scheint darin zu liegen, dass Herr Kaas bei der Umlagerung des β-Esters zu Apophyllensäure gleichzeitig das Entstehen von γ-Ester nachweisen konnte, während das Umgekehrte bisher nicht beobachtet wurde.

Auch ist es von Wert, festzustellen, ob Isonicotinsäureester beim Erhitzen Isonicotinsäurebetaïn entstehen lässt, nachdem Willstätter[1] vor kurzem gefunden hat, dass es nicht gelingt, Nicotinsäureester auf diesem Wege in Trigonellin überzuführen.

Nicht ganz ausgeschlossen wäre beim Erhitzen des einen oder anderen Cinchomeronsäureesters das Entstehen eines isomeren Betaïns, welches dann beim Umkrystallisieren aus Wasser in Apophyllensäure übergeht. Diese aufgeworfenen Fragen werden von mir näher untersucht werden; ich hoffe auch auf anderem Wege, durch die Ester des Betaïns, zu einer Lösung der Structurfrage der Apophyllensäure gelangen zu können.

Inzwischen will ich die vor kurzer Zeit gegebene Structurformel

```
     ------------CO
    /\  COOH     |
   |  |          |
    \/           |
$CH_3N$----------O
```

noch beibehalten.

Schließlich möchte ich bemerken, dass Herr Kaas bei der Darstellung von Cinchomeronsäure zur Reinigung die Überführung in das Chlorhydrat empfiehlt; nach dem über diesen Punkt Gesagten[2] erscheint eine derartige Operation

[1] Ber., *35*, 584 (1902).

[2] Anzeiger der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, 1902, Nr. 1.

überflüssig. Weidel und Schmidt mussten sich zur Reinigung des Kalksalzes bedienen, weil sie das Chinin nicht genügend oxydiert hatten; das erreicht man aber leicht, wenn man unter Rückfluss kocht; dann ist jede umständliche weitere Reinigung überflüssig und man erhält nach meinen Erfahrungen eine Ausbeute von 40%, des angewandten Chinins, an reiner Cinchomeronsäure.

Über die Producte der gemäßigten Verbrennung von Isopentan, *n*-Hexan und Isobutylalkohol

von

Richard v. Stępski.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Mai 1902.)

Auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben unternahm ich es, die langsame Oxydation einiger organischer Substanzen beim Überleiten ihrer mit Luft gemengten Dämpfe über glühendes Platin zu studieren.

Es lagen in der Literatur bereits ähnliche Untersuchungen vor. Schon Davy und W. H. Perkin[1] hatten die Beobachtung gemacht, dass ein heißer spiralgewundener Platindraht, in ein Gemisch von Ätherdampf und Luft gebracht, glühend wurde, während sich reizende Dämpfe der sogenannten Lampensäure bildeten.

J. Coquillion[2] erläuterte in seiner Arbeit: »Sur l'action de platine et du palladium sur les hydrocarbures de la série benzénique« die Producte der langsamen Oxydation des Toluols und L. Legler[3] befasste sich eingehend damit, die Producte der langsamen Verbrennung des Äthyläthers aufzuklären.

---

[1] Berl. Ber., 15, 2155.

[2] Compt. rend., 80, 1089.

[3] Über ein neues Product der langsamen Oxydation des Äthyläthers. Liebig's Ann., 217, S. 382. — Über die sogenannte Äther- oder Lampensäure. Berl. Ber., 14, 602. — Über Producte der langsamen Verbrennung des Äthyläthers. Berl. Ber., 18, 3343.

Erst nach Abschluss meiner Arbeit gelangte ich in Kenntnis einer Reihe von Abhandlungen, die A. Trillat[1] im Laufe der letzten Zeit in den Comptes rendues veröffentlicht hat, worin er seine Untersuchungen über die Oxydation von verschiedenen gesättigten und ungesättigten Alkoholen durch Contactwirkung mittheilte.

Aus primären Alkoholen erhielt Trillat hauptsächlich Aldehyde, außerdem auch Acetale. Platinschwarz erzeugt vorzüglich Säuren.

Die secundären Alkohole, und zwar: Isopropylalkohol, secundärer Butylalkohol und secundärer Octylalkohol lieferten die entsprechenden Ketone. Tertiärer Butylalkohol und tertiärer

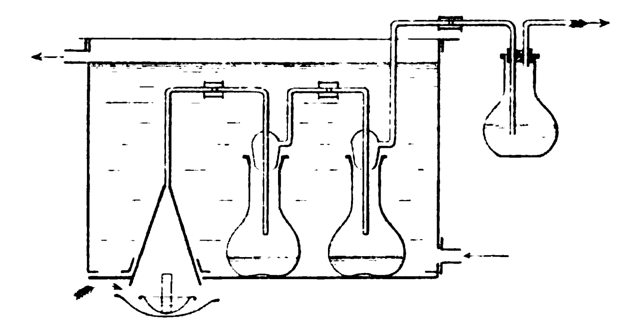


Fig. 1.

Amylalkohol $(CH_3)_2C(OH)C_2H_5$ ergaben Aceton und Formaldehyd. Aceton selbst lieferte Formaldehyd.

Zur Darstellung der Lampensäure bediente sich Legler eines Apparates, der nach seiner eigenen Angabe folgende Gestalt hatte (Fig. 1):

Der Äther wird in die innere der immer zu zweien in einandergestellten Porzellanschalen gebracht, der Oxydationsprocess durch ein schwach glühendes, in der Ätherschale aufrecht stehendes Platinblech eingeleitet und durch Luftzufuhr unterhalten; die Producte laufen theils an den Wandungen des darüber befindlichen Trichters in die äußere Schale ab, theils condensieren sich dieselben in den Vorlagen zu einer sauren,

[1] Compt. rend., 132, 1227; 132, 1495; 133, 822.

nach Aldehyd riechenden Flüssigkeit, der sogenannten Lampensäure. Als Kühlgefäß dient eine Blechwanne, der Trichter ist in einen Ausschnitt in das Innere desselben eingekittet. Der durch den Apparat geführte Luftstrom tritt zwischen den Schalen und dem Trichter ein und passiert zuletzt das außerhalb befindliche, etwas Wasser enthaltende Kölbchen, das die Luftstromregulierung vermittelt.

Mit Hilfe dieses Apparates erhielt Legler als Oxydationsproduct des Äthers die Lampensäure, die sich als ein Gemenge von Ameisensäure, Essigsäure, Formaldehyd, Acetaldehyd und und Acetal darstellte. Überdies hinterblieben nach Verdunsten der Flüssigkeit über Schwefelsäure Krystalle, denen Legler die Constitution $(CH_2O)_6O_3+2aq.$ (Hexaoxymethylensuperoxyd) beilegte.

Es war nun zunächst meine Absicht, in Legler's Apparat auch andere Substanzen zu oxydieren und die Oxydationsproducte mit dem besonderen Augenmerk darauf zu untersuchen, ob dieselben nicht ebenfalls erwähntes Hexaoxymethylensuperoxyd oder einen ähnlichen Körper enthielten.

Obgleich sich in dieser Hinsicht ein negatives Resultat ergab, so glaube ich doch, dass in anderer Beziehung meine Ergebnisse nicht ganz ohne Interesse sein dürften.

Von dem oben beschriebenen Apparate musste ich jedoch bald abgehen, da dieser zwar bei Anwendung von Äther sehr gute Dienste leistete, für höher siedende Substanzen jedoch nicht anwendbar war; denn durch den Luftzug allein konnte das Platin nicht immer im Glühen und der Process nicht in ununterbrochenem Gang erhalten werden. Da außerdem der Verlust an entstehenden flüchtigen Producten allzu groß war und ich mein Streben darauf gerichtet hatte, auch diese möglichst genau zu untersuchen, so habe ich alle meine folgenden Versuche mit einem meinen Zwecken angepassten Apparate vorgenommen, der im wesentlichen in folgender Weise zusammengestellt war (Fig. 2).

An einen die zu oxydierende Substanz enthaltenden Kolben *a*, der mit Hilfe eines Luftbades auf einer constanten Temperatur gehalten werden kann, schließt sich ein schwer schmelzbares Glasrohr. Dieses enthält eine Platinblechrolle,

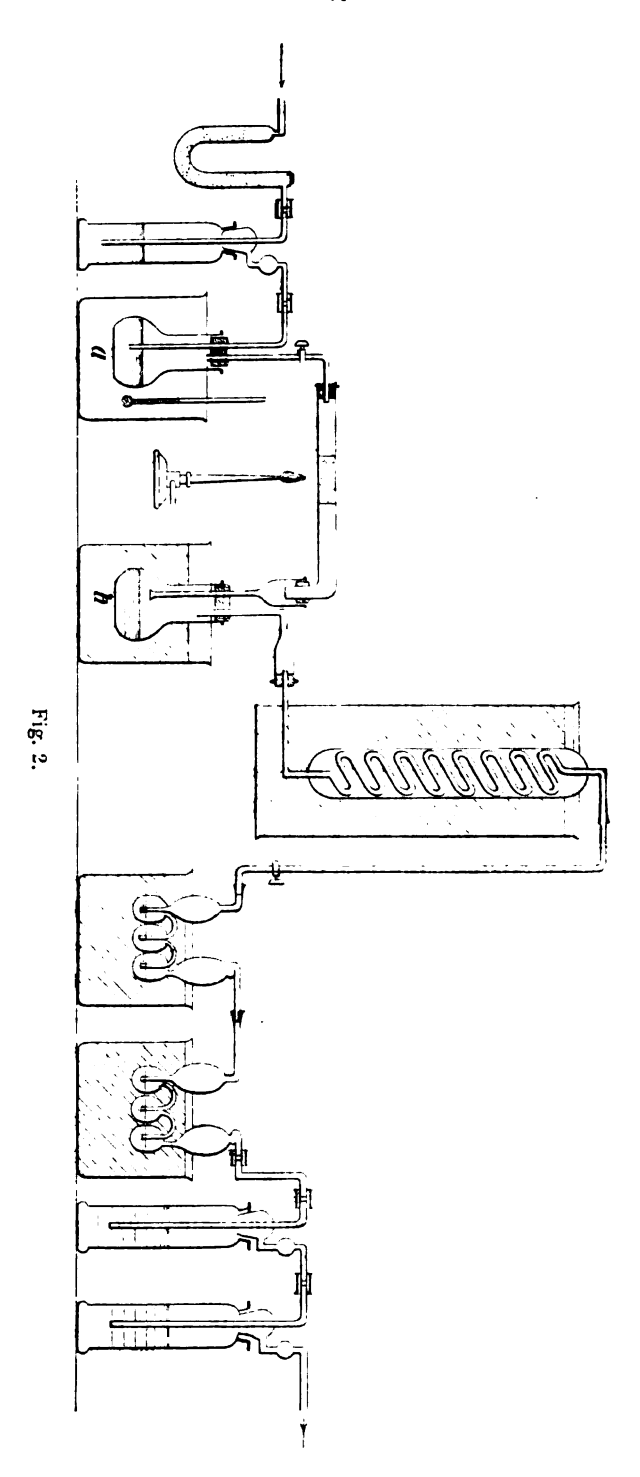


Fig. 2.

deren Zwischenräume mit dünnen Lagen von Asbestwolle ausgefüllt sind, um ein Durchjagen der Dämpfe, ohne mit der Platinoberfläche in Contact getreten zu sein, möglichst hintanzuhalten. Daran reihen sich Kühl- und Absorptionsvorlagen zur Aufnahme der Oxydationsproducte. Durch das ganze System wird in der von den Pfeilen angedeuteten Richtung von Kohlensäure befreite Luft gesaugt, die sich im Kolben *a* mit den Dämpfen der Substanz mischt, so dass ein Gemenge über das von außen vorgewärmte Platin streicht und dieses zum gelinden Glühen bringt. Verhindert man durch eine kleine Flamme unterhalb des Platins eine Abkühlung von außen, so functioniert der Apparat nach entsprechender Regulierung des Luftstromes und der Temperatur des Kolbens *a* vollkommen selbstthätig.

Im nachstehenden theile ich die Resultate meiner Untersuchungen über die langsame Oxydation von Isopentan, normal Hexan und Isobutylalkohol mit.

Isopentan.

Das Isopentan [Methyl-2-Butan $(CH_3)_2CH.C_2H_5$], das ich von der Firma Kahlbaum bezog, destillierte constant bei 30°. Es wurde 1 *kg* dieses Präparates in Portionen zu 50 *g* unter folgenden Bedingungen durch den Apparat gesandt:

Die Temperatur des den Kolben *a* umgebenden Luftbades war 25°. Der Luftstrom wurde so geregelt, dass die im Pentan aufsteigenden Luftblasen eben nicht mehr zählbar waren. Auf diese Weise wurde das durch eine kleine Flamme von außen gelinde erwärmte Platin in schwachem Glühen erhalten.

Ein Theil des Oxydationsproductes condensierte sich in dem in einer Kältemischung (—15°) befindlichen Kolben *b* und in dem anschließenden Spiralrückflusskühler, aus dem die darin verdichtete Flüssigkeit in den Kolben *b* zurückfloss. Der flüchtige, in dieser Kühlvorrichtung nicht condensierte Theil hatte noch zwei in Eiswasser gekühlte, mit Brom gefüllte Geißlerapparate zu passieren.

Um das vom Luftstrome mitgerissene Brom zurückzuhalten, wurden noch einige kalilaugehaltige Waschflaschen

eingeschaltet. Unter Beobachtung dieser Maßregeln wurde innerhalb 8 Stunden der Inhalt der Bromvorlagen (circa 50 *g*) entfärbt, während dessen ungefähr 150 *g* Pentan über das glühende Platin geleitet wurden.

Nach diesen, die eingehaltenen Versuchsbedingungen erläuternden Bemerkungen gehe ich daran, über die Untersuchung der Oxydationsproducte, und zwar sowohl der im Kolben *b* condensierten Flüssigkeit, als auch der erhaltenen Bromadditionsproducte zu berichten.

Das im Kolben *b* gesammelte Product war im Kältegemisch theilweise fest (Eis), verflüssigte sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald und wies dann zwei Schichten auf, von denen die obere, bedeutend größere, schwach gelblich gefärbt war und einen stechenden, zugleich dumpfen, äußerst unangenehmen Geruch hatte. Die untere enthielt vorwiegend Wasser und roch deutlich nach Formaldehyd. Beide Schichten reagierten schwach sauer, ohne dass auf Zusatz von Natriumcarbonat auch nur die geringste Kohlensäureentwicklung nachweisbar gewesen wäre.

Nachdem die untere Schichte mit einer Pipette herausgesogen worden war, wurde die obere mit Chlorcalcium getrocknet und eine Probe auf dem Wasserbade mit Dephlegmator destilliert. Hiebei gieng die ganze Substanz zwischen 25 und 30° über, weshalb ein Fractionieren ausgeschlossen war.

Da eine andere kleine Probe ziemlich stark Brom addierte, so wurde, um die gesättigten von den ungesättigten Verbindungen zu trennen, die ganze obere Schichte im Kältegemisch bromiert.

Nach dem Waschen mit Kalilauge und Wasser und nachherigem Trocknen mit Chlorcalcium wurde auf dem Wasserbade abdestilliert. Das Destillat (circa 400 *g*) erwies sich als unverändert durch den Apparat gegangenes Isopentan (Schmelzpunkt 30°).

Der die Bromadditionsproducte enthaltende Rückstand wurde im Vacuum bei einem Drucke von 15 *mm* wiederholt der fractionierten Destillation unterworfen, wobei ich schließlich folgende Fractionen erhielt:

I.	Vorlauf bis 70°.		
II.	70 bis 75°.		
III.	75	»	85°.
IV.	85	»	95°.
V.	95	»	110°.
VI.	110	»	120°.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Fraction 70 bis 75°.

Verbrennungsanalyse:

0·2020 *g* Substanz lieferten 0·1914 *g* CO_2 und 0·0801 *g* H_2O.

Brombestimmung nach Carius:

0·1660 *g* Substanz lieferten 0·2738 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}Br_2$
C	25·84	26·08
H	4·41	4·35
Br	70·18	69·56

Fraction 75 bis 85°.

Verbrennungsanalyse:

0·1937 *g* Substanz lieferten 0·1805 *g* CO_2 und 0·0738 *g* H_2O.

Brombestimmung nach Carius:

0·1785 *g* Substanz lieferten 0·2985 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}Br_2$
C	25·42	26·08
H	4·23	4·35
Br	71·14	69·56

Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn, Heizdampf Xylol ($c = 885$):

0·0737 *g* Substanz, 278 *mm* Paraffinöl.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}Br_2$
m	234	230

Fraction 85 bis 95°.

Verbrennungsanalyse:

0·2097 *g* Substanz lieferten 0·1791 *g* CO_2 und 0·0642 *g* H_2O.

Brombestimmung nach Carius:

0·1210 *g* Substanz lieferten 0·2069 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}Br_2$
C	23·29	26·08
H	3·40	4·35
Br	72·72	69·56

Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn, Heizdampf Xylol ($c = 885$):

0·0718 *g* Substanz, 266 *mm* Paraffinöl.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}Br_2$
m	239	230

Fraction 95 bis 110°.

Brombestimmung nach Carius:

0·1809 *g* Substanz lieferten 0·3352 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7Br_3$
Br	78·83	81·35

Fraction 110 bis 120°.

Verbrennungsanalyse:

0·3226 *g* Substanz lieferten 0·1950 *g* CO_2 und 0·0801 *g* H_2O.

Brombestimmung nach Carius:

0·2253 *g* Substanz lieferten 0·4246 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7Br_3$
C	16·48	16·27
H	2·76	2·37
Br	80·20	81·35

Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn, Heizdampf Xylol ($c = 885$):

0·0769 *g* Substanz, 230 *mm* Paraffinöl.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7Br_3$
m	296	295

Wiewohl vorausstehende Analysen nicht vollkommen befriedigende Resultate ergaben, konnte ich doch infolge der allzu geringen Substanzmenge keine weitere Fractionierung und Reinigung vornehmen. Trotzdem glaube ich, dass auch diese Zahlen ein ziemlich klares Bild der vorhandenen Körper darzustellen imstande sind.

Und zwar dürften die Fractionen 70 bis 75°, 75 bis 85° und 85 bis 95°, die beim gewöhnlichen Drucke zwischen 170 und 190° unter ziemlicher Zersetzung sieden, wohl die zwei isomeren Amylenbromide:

$(CH_3)_2.CBr.CHBr.CH_3$ (Siedepunkt 170 bis 175°) und
$(CH_3)_2.CH.CHBr.CH_2Br$ (Siedepunkt gegen 190° nach Roscoe)

enthalten.

Die Fraction 110 bis 120°, die bei gewöhnlichem Drucke unter Zersetzung bei 205 bis 210° siedet, entspricht der Analyse und dem Siedepunkte nach einem Tribrombutan, und zwar dem 1,1,2-Tribrom-2-Methylpropan $(CH_3)_2CBr.CH.Br_2$, das unter Zersetzung bei 208 bis 215° übergeht. Die Entstehung eines Tribrombutans wäre durch Substitution von Butylenbromid zu erklären.

In die untere Schichte des im Kolben *b* condensierten Productes, die heftigen Formaldehydgeruch aufwies und ammoniakalische Silberlösung sofort reducierte, wurde zum Nachweise des Aldehyds Ammoniakgas eingeleitet, die Flüssigkeit bis zur Sirupconsistenz eingedampft und der Rückstand aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die Krystalle wurden der Stickstoffbestimmung nach Dumas unterzogen, die folgende Zahlen ergab:

0·0771 *g* Substanz lieferten 27·7 cm^3 feuchten Stickstoff; $B = 741$ *mm*, $t = 17°$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(CH_2)_6N_4$
N	40·6	40

Der Körper sublimiert bei 100° und verbreitet dabei einen charakteristischen unangenehmen Geruch.

Mit Brom geben die Krystalle ein ziegelrothes Bromid (Tetrabromid), das beim Liegen an der Luft in eine schwefelgelbe Verbindung (Dibromid) übergeht. Sowohl die Analyse, als die Eigenschaften des Körpers entsprechen vollkommen dem Hexamethylentetramin, wodurch die Anwesenheit von Formaldehyd nachgewiesen erscheint.

Die aus den Geißler-Apparaten gesammelte Flüssigkeit stellt offenbar ein Gemenge von Bromadditionsproducten ungesättigter flüchtiger Verbindungen dar. Zur Untersuchung derselben wurde die Substanz nach dem Waschen mit Kalilauge und Wasser und nachherigem Trocknen mit Chlorcalcium im Vacuum (15 *mm*) fractioniert. Ich erhielt dabei Fractionen von 30° bis 70° und einen Rückstand, aus dem sich nach kurzem Stehen feine Kryställchen eines festen Bromides ausschieden.

Die flüssigen wasserhellen Fractionen wurden sodann bei gewöhnlichem Drucke wiederholt der fractionierten Destillation unterworfen, bis ich schließlich zu folgenden Fractionen von constanten Siedepunkten gelangte:

I. Um 131° .... 50 *g*.
II. Um 141°
III. 148° bis 150°
IV. 157° bis 158° } ... ungefähr je 10 *g*.
V. 165° bis 166°

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Fraction um 131°.

Verbrennungsanalyse:

0·2666 *g* Substanz lieferten 0·1268 *g* CO_2 und 0·0540 *g* H_2O.

Brombestimmung nach Carius:

0·1395 *g* Substanz lieferten 0·2795 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet fur $C_2H_4Br_2$
C	12·97	12·76
H	2·25	2·13
Br	85·23	85·11

Diese Fraction erstarrt in der Kälte vollständig und schmilzt bei 9°. Die Eigenschaften und Analysenergebnisse berechtigen zu der Annahme, dass der Körper als Äthylenbromid anzusprechen ist, das nach Regnault den Schmelzpunkt 9·53° und den Siedepunkt 131·6° besitzt.

Fraction um 141°.

Verbrennungsanalyse:

0·1897 *g* Substanz lieferten 0·1221 *g* CO_2 und 0·0470 *g* H_2O.

Brombestimmung nach Carius:

0·1725 *g* Substanz lieferten 0·3243 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_6Br_2$
C	17·55	17·82
H	2·74	2·97
Br	80·00	79·21

Zum sicheren Nachweise als Propylenbromid, auf das die Analyse und der Siedepunkt hindeutet, wurde auf Prof. Lieben's Rath diese Fraction durch Wasser in Aceton und Propionaldehyd übergeführt.

Es wurden etwa 10 *g* des muthmaßlichen Propylenbromids mit 10 Volumen Wasser im Rohre auf 180° 10 Stunden lang erhitzt. Die wässerige Lösung des auf diese Art erhaltenen Einwirkungsproductes von Wasser auf das Bromid wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und sodann durch mehrmaliges fractioniertes Abdestillieren eine flüchtigste Fraction erhalten.

Dieselbe gab die Jodoformreaction (Keton) und reducierte Silberlösung (Aldehyd), wurde mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Es giengen einige Tropfen unter 55° über, während der größte Theil bei 55 bis 56° destillierte.

Diese Fraction gab die für Aceton charakteristische Reaction mit Nitroprussidnatrium und die feste Bisulfitverbindung.

Es erscheint dadurch das Vorhandensein von Aceton und Aldehyd und somit von Propylenbromid nachgewiesen.

Fraction 148 bis 150°.

Verbrennungsanalyse:

0·1675 *g* Substanz lieferten 0·1350 *g* CO_2 und 0·0480 *g* H_2O.

Brombestimmung nach Carius:

0·1550 *g* Substanz lieferten 0·2727 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_8Br_2$
C	21·99	22·22
H	3·16	3·70
Br	74·84	74·07

Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn, Heizdampf Xylol ($c = 885$):

0·0654 *g* Substanz, 275 *mm* Paraffinöl.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_8Br_2$
m	210	216

Analyse und Siedepunkt entsprechen dem Isobutylenbromid, das beim Erhitzen mit Wasser glatt in Isobutyraldehyd zerfällt.

Es wurden daher circa 10 *g* dieses Bromids mit 15 Volumen Wasser im Rohre auf 150° erhitzt. Nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat und Concentration enthielt das Reactionsproduct zwei Schichten (Wasser und Isobutyraldehyd). Nach Entfernung des Wassers mittels einer Capillarpipette und darauffolgendem Trocknen des muthmaßlichen Aldehyds mit Chlorcalcium wurde die Substanz destilliert, wobei dieselbe bei 60 bis 62° übergieng, was dem Isobutyraldehyd entspräche. Es wurde sodann das Destillat, das Silberlösung reducierte, mit Wasser verdünnt, mit Silberoxyd am Rückflusskühler erhitzt und ein aus der heißen Lösung in glänzenden Blättchen krystallisierendes Silbersalz erhalten. Dieses wurde im Toluolbade getrocknet und analysiert.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·056 *g* Substanz lieferten 0·0312 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(CH_3)_2CH.COO.Ag$
Ag	55·71	55·39

Das Aussehen und die Analyse des Salzes berechtigen zu dem Schlusse auf isobuttersaures Silber; dieses, sowie der Siedepunkt des Aldehyds deuten auf Isobutyraldehyd, durch dessen Entstehung das Vorhandensein von Isobutylenbromid bewiesen ist.

Fraction 157 bis 158°.

Verbrennungsanalyse:

0·2422 *g* Substanz lieferten 0·1989 *g* CO_2 und 0·0753 *g* H_2O.

Brombestimmung nach Carius:

0·1330 *g* Substanz lieferten 0·2317 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_8Br_2$
C	22·39	22·22
H	3·45	3·7
Br.........	74·14	74·07

Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn, Heizdampf Xylol ($c = 885$).

0·070 *g* Substanz, 290 *mm* Paraffinöl.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_8Br_2$
m	214	216

Analyse und Siedepunkt weisen auf 2,3-Dibrombutan, das beim Erhitzen mit Wasser im Rohre in Methyläthylketon übergeht. Auch hier wurde diese Reaction zur Feststellung der Constitution des Bromides benützt.

Zu diesem Zwecke wurde genau auf dieselbe Weise vorgegangen, wie bei den vorigen Fractionen erläutert worden ist. Ich erhielt schließlich ein Product, das bei 80 bis 83° übergieng, Jodoformreaction (Keton), aber keinen Silberspiegel gab und bei der Analyse folgende Zahlen aufwies:

0·1412 *g* Substanz lieferten 0·3441 *g* CO_2 und 0·1438 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_5CO.CH_3$
C..........	66·47	66·66
H	11·31	11·11

Der bei 80 bis 83° siedende Körper wurde sodann mit Hydroxylaminchlorhydrat und Kali in wässerig-alkoholischer Lösung am Rückflusskühler 3 Stunden erhitzt, das Reactionsproduct zur Bindung des Alkohols mit chlorcalciumhaltigem Wasser verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt und letzterer abdestilliert. Der das muthmaßliche Oxim enthaltende Rückstand gieng hierauf um 150° über. Das entspricht dem Methyläthylketoxim, das bei 152 bis 153° siedet.

Mit diesen Ausführungen glaube ich, das Methyläthylketon und somit auch 2,3-Dibrombutan nachgewiesen zu haben.

Fraction 165 bis 166°.

Verbrennungsanalyse:

0·2250 *g* Substanz lieferten 0·1859 *g* CO_2 und 0·0792 *g* H_2O.

Brombestimmung nach Carius:

0·1393 *g* Substanz lieferten 0·2415 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_8Br_2$
C	22·53	22·22
H	3·91	3·70
Br.........	73·73	74·07

Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn, Heizdampf Xylol ($c = 885$):

0·0523 *g* Substanz, 210 *mm* Paraffinöl.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_8Br_2$
m	220	216

Siedepunkt, Analyse und Moleculargewicht dieser Fraction machen es wahrscheinlich, dass dieselbe 1,2-Dibrombutan enthält. Dieses müsste bei der Behandlung mit Wasser neben Methyläthylketon auch Normal-Butyraldehyd ergeben. Es gelang mir nun auch, Methyläthylketon (Siedepunkt 81°) zu isolieren und außerdem das Vorhandensein von geringen Mengen eines Aldehyds, der wohl nur Normal-Butyraldehyd sein kann, durch Reduction von ammoniakalischer Silberlösung zu constatieren.

Hiemit dürfte wohl auch die Constitution dieses Dibromids als 1,2-Dibrombutan festgestellt sein.

Festes Bromid.

Wie schon früher erwähnt, hinterblieb bei der ersten Vacuumdestillation des Inhaltes der Bromvorlage ein fester Rückstand. Dieser wurde mehrmals aus Äther umkrystallisiert, auf einer Thonplatte abgepresst und der Schmelzpunkt bestimmt (117 bis 118°).

Die hierauf vorgenommene Analyse ergab folgende Zahlen:

Verbrennungsanalyse:

0·1402 *g* Substanz lieferten 0·0675 *g* CO_2 und 0·0180 *g* H_2O.

Brombestimmung nach Carius:

0·1026 *g* Substanz lieferten 0·2073 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_6Br_4$
C	13·13	12·83
H	1·42	1·6
Br	85·97	85·56

Der Schmelzpunkt und die Analyse entsprechen dem Butadienbromid ($CH_2Br.(CHBr)_2CH_2Br$), das nach Ciamician und Magnanini bei 118 bis 119°, nach Grimaux und Cloëz bei 116° schmelzen soll; da die Ausbeute dieses Körpers jedoch eine sehr geringe war, konnte derselbe nicht näher untersucht werden.

Dieses Tetrabromid ist entweder aus Butadien $CH_2=CH.CH=CH_2$ durch Addition oder aus zuerst gebildetem Butylenbromid durch die substituierende Wirkung des Broms entstanden.

Fasst man die vorausstehenden Resultate zusammen und schließt von den Bromiden auf die ihnen entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe, so ergeben sich folgende Körper als Producte der gemäßigten Verbrennung des Isopentans:

1. Äthylen,
2. Propylen,
3. 1, 2-Butylen,
4. 2, 3-Butylen,
5. Isobutylen,
6. Isoamylene (zwei),
7. Butadien (?),
8. Formaldehyd,
9. Wasser,
10. wenig Kohlensäure (durch Trübung von Barytwasser nachgewiesen),
11. geringe Kohleabscheidung am Platin.

Von diesen Körpern bildeten Äthylen und Formaldehyd die Hauptproducte, während die übrigen Körper nur in geringerer Menge entstanden sind.

Normal-Hexan.

Das aus Propyljodid dargestellte Hexan, welches ich von der Firma Kahlbaum bezog, destillierte constant bei 68°. Zur Oxydation desselben verwendete ich denselben Apparat wie beim Pentan und stellte auch dieselben Versuchsbedingungen her, nur mit dem Unterschiede, dass Kolben *a* auf 60° erwärmt wurde. Auf diese Weise wurde 1 *kg* Hexan in Portionen zu 50 *g*, die je 8 Stunden zur Verdampfung benöthigten, verarbeitet, während dessen sich circa 50 *g* Brom in den Geißler-Apparaten entfärbten.

Da die Oxydationsproducte in der nämlichen Art aufgefangen wurden wie früher, so ergaben sich zur Untersuchung derselben wieder zwei getrennte Theile, nämlich die in der Vorlage condensierte Flüssigkeit und die Bromadditionsproducte ungesättigter flüchtiger Verbindungen.

Der erstere Theil, das condensierte Product, wies zwei Schichten auf, von denen die untere etwa ein Zehntel des Volums der oberen Schichte betrug. Aussehen und Geruch waren der beim Pentan erhaltenen entsprechenden Substanz ziemlich ähnlich.

Die beiden Schichten wurden im Scheidetrichter getrennt und die obere nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der Destillation unterworfen.

Zunächst gieng hiebei zwischen 40 bis 67° eine intensiv nach Formaldehyd riechende Flüssigkeit über, worauf die überwiegende Hauptmenge um 68° destillierte. Zum Schlusse der Destillation stieg das Thermometer ununterbrochen von 70 bis 130°, von welcher Fraction nur eine geringe Menge erhalten wurde.

Die Fraction 40 bis 67° wurde mit Ammoniakwasser versetzt, die dabei entstandene untere Schichte eingedampft und im Rückstande Hexamethylentetramin nachgewiesen. Die obere Schichte dieser Fraction wurde mit sehr verdünnter Schwefel-

säure neutralisiert, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet.

Sodann wurde dieselbe zur Trennung der ungesättigten von den gesättigten Verbindungen gemeinsam mit der um 68° siedenden Hauptmenge im Kältegemische bromiert und nach dem Waschen mit Kalilauge und Wasser und darauffolgendem Trocknen mit Chlorcalcium die auf dem Wasserbade flüchtigen Theile abdestilliert. Bei 68 bis 69° giengen nun ungefähr 400 *g* unverändertes Hexan über. Den die Bromide enthaltenden Rückstand unterwarf ich wiederholt im Vacuum der fractionierten Destillation.

Infolge der geringen Ausbeuten ist es mir trotz wiederholten sorgfältigen Fractionierens nicht gelungen, Fractionen mit scharfen Siedepunkten zu erlangen, weshalb ich mich damit begnügen musste, folgende Fractionen zu analysieren, die übrigens nicht unbefriedigende Resultate ergaben.

15 *mm*	Vorlauf I.	50 bis 65°	
	II.	65 bis 70°	.....3 *g*
	III.	70 bis 76°	.....2 *g*
	IV.	76 bis 79°	.....3 *g*
	V.	79 bis 82°	.....3·5 *g*

Fraction 65 bis 70°.

Verbrennungsanalyse:

0·2952 *g* Substanz lieferten 0·2836 *g* CO_2 und 0·1208 *g* H_2O.

Brombestimmung nach Carius:

0·2414 *g* Substanz lieferten 0·3919 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}Br_2$
C	26·20	26·09
H	4·54	4·35
Br.........	69·05	69·56

Fraction 70 bis 76°.

Verbrennungsanalyse:

0·2846 *g* Substanz lieferten 0·2872 *g* CO_2 und 0·1189 *g* H_2O.

Brombestimmung nach Carius:

0·2518 *g* Substanz lieferten 0·4004 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}Br_2$	Berechnet für $C_6H_{12}Br_2$
C	27·52	26·09	29·51
H	4·64	4·35	4·92
Br	67·66	69·56	65·57

Fraction 76 bis 79°.

Verbrennungsanalyse:

0·2857 *g* Substanz lieferten 0·3088 *g* CO_2 und 0·1289 *g* H_2O.

Brombestimmung nach Carius:

0·2050 *g* Substanz lieferten 0·3148 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}Br_2$
C	29·47	29·51
H	5·01	4·92
Br.........	65·32	65·57

Fraction 79 bis 82°.

Verbrennungsanalyse:

0·2905 *g* Substanz lieferten 0·3137 *g* CO_2 und 0·1333 *g* H_2O.

Brombestimmung nach Carius:

0·1823 *g* Substanz lieferten 0·2799 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}Br_2$
C	29·45	29·51
H	5·09	4·92
Br.........	65·33	65·57

Die Fraction 65 bis 70° siedet bei gewöhnlichem Drucke zwischen 176 und 182°, die Fractionen 76 bis 79° und 79 bis

82° zwischen 190 und 197°. Nach den Siedepunkten und den Analysen zu urtheilen, entspricht die erste Fraction 65 bis 70° der Formel $C_5H_{10}Br_2$, die zwei anderen Fractionen der Formel $C_6H_{12}Br_2$; welche von den isomeren Bromiden dieser Zusammensetzung entstanden sind, konnte infolge der geringen Ausbeuten nicht verfolgt werden.

Es ist jedoch wahrscheinlich, dass ebenso wie bei den Butylenbromiden alle theoretisch möglichen Bromide vorhanden sind; und zwar wären dies:

Zwei isomere Amylenbromide:

$C_3H_7.CHBr.CH_2Br$ (Siedepunkt 177 bis 183°),
$C_2H_5.CHBr.CHBr.CH_3$ (Siedepunkt 178°)

und drei isomere Hexylenbromide:

$C_4H_9.CHBr.CH_2Br$ (Siedepunkt 195 bis 197°),
$C_3H_7.CHBr.CHBr.CH_3$,
$C_2H_5.CHBr.CHBr.C_2H_5$.

In der unteren Schichte des condensierten Oxydationsproductes, die im wesentlichen aus Wasser besteht, wurde in gleicher Weise wie beim Pentan Formaldehyd nachgewiesen durch Überführung desselben in Hexamethylentetramin.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab folgende Zahlen:

0·0795 *g* Substanz lieferten 27·8 *cm*³ feuchten Stickstoff ($b = 748\,mm$, $t = 15°$).

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(CH_2)_6N_4$
N	40·25	40

Diese Stickstoffverbindung sublimiert bei 100° und verbreitet dabei einen unangenehmen charakteristischen Geruch; dies und die Analyse deuten auf Hexamethylentetramin, das aus Formaldehyd entstanden ist.

Nach dem Waschen mit Kalilauge und Wasser und darauffolgendem Trocknen mit Chlorcalcium stellte die aus den Geißler-Apparaten gesammelte Substanz eine schwach gelbliche,

ziemlich wohlriechende Flüssigkeit dar. Bei der Vacuumdestillation, die hierauf vorgenommen wurde, gieng dieselbe zwischen 30 und 70° über, worauf sich im Rückstande nach kurzem Stehen Krystalle ausschieden.

Die zwischen 30 bis 70° übergegangene Flüssigkeit wurde sodann bei gewöhnlichem Drucke wiederholt fractioniert und schließlich folgende constant siedende Fractionen erhalten:

I. Um 131° ....300 *g*,
II. um 141°
III. um 158° } ....je 10 *g*.
IV. um 166°

Die Analysen ergaben nachstehende Resultate:

Fraction um 131°.

Verbrennungsanalysen:

0·2351 *g* Substanz lieferten 0·1104 *g* CO_2 und 0·0469 *g* H_2O.

Brombestimmung nach Carius:

0·1957 *g* Substanz lieferten 0·3899 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_4Br_2$
C	12·80	12·76
H	2·21	2·13
Br	84·77	85·11

Diese Fraction erstarrt vollständig in der Kälte und schmilzt bei 9°. Analyse und Eigenschaften entsprechen dem Äthylenbromid.

Fraction um 141°.

Verbrennungsanalysen:

0·2301 *g* Substanz lieferten 0·1483 *g* CO_2 und 0·0624 *g* H_2O.

Brombestimmung nach Carius:

0·2014 *g* Substanz lieferten 0·3783 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_6Br_2$
C	17·58	17·82
H	3·01	2·97
Br	79·89	79·21

Beim Erhitzen mit Wasser im Rohre auf 180° erhielt ich Aceton und Aldehyd (Propionaldehyd), die ich auf dieselbe Weise nachwies, wie schon früher (S. 784) dargelegt worden ist. Dieses Resultat, sowie die Analyse und die Eigenschaften dieser Fraction berechtigen zu der Annahme, dass dieselbe Propylenbromid ist.

Fraction um 158°.

Verbrennungsanalyse:

0·2431 *g* Substanz lieferten 0·1962 *g* CO_2 und 0·0852 *g* H_2O.

Brombestimmung nach Carius:

0·2132 *g* Substanz lieferten 0·3732 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_8Br_2$
C	22·01	22·22
H	3·89	3·70
Br	74·48	74·07

Beim Erhitzen dieser Fraction mit Wasser im Rohre erhielt ich Methyläthylketon, jedoch keinen Aldehyd. Es ist daher dieselbe wohl als 2, 3-Dibrombutan anzusprechen.

Fraction um 166°.

Verbrennungsanalyse:

0·2303 *g* Substanz lieferten 0·1892 *g* CO_2 und 0·0831 *g* H_2O.

Brombestimmung nach Carius:

0·1919 *g* Substanz lieferten 0·3328 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_8Br_2$
C	22·40	22·22
H	4·00	3·70
Br.........	73·79	74·07

Auch diese Fraction wurde mit Wasser im Rohre erhitzt und auf diese Weise Methyläthylketon und Aldehyd erhalten, welches Resultat zu dem Schlusse auf 1,2-Dibrombutan berechtigt.

Festes Bromid.

Der Rückstand von der Vacuumdestillation bestand aus einem braun gefärbten Krystallbrei. Es wurde die anhaftende Flüssigkeit von den Krystallen abgesaugt und dieselben mehrmals aus heißem Petroläther umkrystallisiert. Die so erhaltenen weißen Krystallblättchen lösen sich leicht in Äther, schwerer in Alkohol und Petroläther.

Um festzustellen, ob diese Krystalle einen einheitlichen Körper darstellen, ließ ich dieselben in vier Fractionen krystallisieren; diese ergaben alle den Schmelzpunkt von 116°, weshalb ich annahm, dass nur ein Körper vorliege. Er siedet unter Zersetzung bei 260 bis 265°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1796 *g* Substanz lieferten 0·0821 *g* CO_2 und 0·0275 *g* H_2O.

Brombestimmung nach Carius:

0·0883 *g* Substanz lieferten 0·1783 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_6Br_4$
C	12·47	12·83
H	1·7	1·6
Br.........	85·84	85·56

Infolge der geringen Menge, die mir auch von diesem Körper zur Verfügung stand, war es mir nicht möglich, auf

eine nähere Untersuchung einzugehen. Doch deuten Schmelz-, Siedepunkt und die Analyse darauf hin, dass derselbe mit Butadienbromid, für das Grimaux und Cloëz den Schmelzpunkt 116° angeben, identisch sei.

Fasst man die vorausstehenden Resultate kurz zusammen und schließt von den Bromiden auf die ihnen zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe, so ergibt sich, dass bei der langsamen Oxydation des Normal-Hexans folgende Körper entstanden sind:

1. Äthylen,
2. Propylen,
3. 1,2-Butylen,
4. 2,3-Butylen,
5. Amylene (zwei),
6. Hexylene (drei),
7. Butadien (?),
8. Formaldehyd,
9. Wasser,
10. wenig CO_2,
11. geringe Kohleabscheidung am Platin.

In analoger Weise wie das Isopentan und *n*-Hexan dürften sich wohl auch alle anderen gesättigten Kohlenwasserstoffe verhalten, wenn ihre mit Luft gemengten Dämpfe über glühendes Platin geleitet werden.

Die Reaction, die dabei vor sich geht, ist wohl mit Sicherheit als ein Oxydationsprocess, eine langsame Verbrennung, zu bezeichnen und nimmt vielleicht folgenden Verlauf:

Der Luftsauerstoff dürfte unter Vermittlung des Platins derart auf den gesättigten Kohlenwasserstoff einwirken, dass er demselben unter Bildung von Wasser zunächst zwei Atome Wasserstoff entzieht und dadurch in erster Linie ein Olefin mit gleicher Kohlenstoffatomzahl entsteht. Durch weitergehende Oxydation der endständigen Methylengruppen zu Formaldehyd, Spaltung an der Stelle der doppelten Bindung und entsprechende Umlagerung der Kohlenwasserstoffreste wäre dann die stufenweise Entstehung aller anderen kohlenstoffärmeren Alkylene bis zum Äthylen zu erklären.

Auf die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme dürfte, glaube ich, auch der Umstand hinweisen, dass Äthylen, Formaldehyd und Wasser in ziemlich großer Menge entstehen, während alle übrigen Producte im Vergleiche zu diesen bedeutend in den Hintergrund treten.

Die Bildung von mehreren Isomeren eines Kohlenwasserstoffs beruht wohl darauf, dass die Wasserstoffentziehung an verschiedenen Stellen der Kette eintreten kann und sich nach Abspaltung der Methylengruppe die Reste in verschiedener Weise umlagern können.

Zur deutlicheren Veranschaulichung des oben Angeführten will ich einige Reactionsgleichungen anführen, die den Oxydationsprocess des Isopentans wiedergeben sollen:

I. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\rangle CH.CH_2.CH_3+O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\rangle CH.CH{=}CH_2+H_2O$

oder $= \begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\rangle C.CH_2.CH_3+H_2O$

II. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\rangle CH.CH{=}CH_2+O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\rangle C{=}CH_2+HCHO$

$\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\rangle C.CH_2.CH_3+O = HCHO+CH_3.CH{=}CH.CH_3$

oder $= HCHO+CH_2{=}CH.CH_2CH_3$

III. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\rangle C{=}CH_2+O = CH_3.CH{=}CH_2+HCHO$

$CH_3.CH_2.CH{=}CH_2+O = CH_3CH{=}CH_2+HCHO.$

IV. $CH_3.CH{=}CH_2+O = CH_2{=}CH_2+HCHO.$

Isobutylalkohol.

Ein halbes Kilogramm Isobutylalkohol (Siedepunkt 105°) wurde in Portionen zu 50 *g* durch den Apparat gesandt. Der den Alkohol enthaltende Kolben *a* wurde auf 100° erwärmt, während die in demselben aufsteigenden Luftblasen eben nicht mehr zählbar waren. Die Reaction verlief unter ziemlich starker Nebelbildung. Das Platin blieb bei gelinder äußerlicher Erwärmung in schwachem Glühen.

An die zur Condensation eines Theiles des Oxydationsproductes bestimmte Vorrichtung (Kolben *b* im Kältegemisch und Spiralrückflusskühler) schlossen sich zwei mit Wasser gefüllte Waschflaschen, daran zwei mit Eis gekühlte, Brom enthaltende Geißler-Apparate, welchen noch zur Zurückhaltung des mitgerissenen Broms kalilaugehältige Waschflaschen folgten. Innerhalb 8 Stunden wurden 50 *g* Alkohol über das Platin geleitet, während dessen circa 25 *g* Brom entfärbt wurden.

Das in der Vorlage *b* condensierte Oxydationsproduct zeigte zwei ziemlich gleich große, gelblich gefärbte Schichten, intensiv nach Isobutyraldehyd riechend. Die obere ergab eine schwache, die untere eine stark saure Reaction.

Die beiden Schichten wurden im Scheidetrichter getrennt und mit Natriumcarbonat neutralisiert, die obere Schichte nach dem Trocknen mit Natriumsulfat der fractionierten Destillation unterworfen.

Auf diese Weise erhielt ich schließlich die Fractionen 60 bis 70° und 100 bis 110° und eine geringe Menge eines hoch siedenden (120 bis 180°) Productes.

Auf eine nähere Untersuchung des letzteren konnte ich infolge der kleinen Ausbeute nicht eingehen; es dürfte jedoch vielleicht ein Acetal enthalten.

Die Fraction 60 bis 70° ist der Hauptmenge nach Isobutyraldehyd. Er wurde mit Schwefelsäure polymerisiert, geschmolzen, entpolymerisiert und destilliert (Siedepunkt 62°).

Die Fraction 100 bis 110° enthält unveränderten Isobutylalkohol.

In der unteren, sauren, wässerigen Schichte des condensierten Productes fand ich Isobuttersäure. Die Flüssigkeit wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert, die flüchtigen Theile (Aldehyd, Alkohol) abdestilliert und in der als Rückstand erhaltenen wässerigen Lösung des Natriumsalzes die Säure mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Bei der darauffolgenden Wasserdampfdestillation gieng dieselbe mit den Wasserdämpfen über. Das Destillat wurde mit Silbercarbonat am Rückflusskühler erhitzt und das aus der heißfiltrierten Lösung in glänzenden Blättchen erhaltene Silbersalz im Toluolbade getrocknet.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1082 *g* Substanz lieferten 0·0596 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(CH_3)_2CH.COOAg$
Ag	55·09	55·39

Die Analyse und das Aussehen berechtigen zu der Annahme, dass das Salz mit isobuttersaurem Silber identisch ist.

Der Inhalt der Wasservorlage hatte intensiven Geruch nach Isobutyraldehyd und Formaldehyd und war durch eine geringe Menge eines weißen Niederschlages, der von polymerem Formaldehyd herrühren dürfte, getrübt.

Zum Nachweise dieser Aldehyde wurde die wässerige Lösung derselben zur Hälfte abdestilliert; das Destillat enthielt nun voraussichtlich hauptsächlich Isobutyraldehyd, der Rückstand Formaldehyd. Das Destillat wurde sodann durch wiederholtes Abdestillieren concentriert, bis ich schließlich eine kleine, zwei Schichten enthaltende Flüssigkeitsmenge erhielt, deren obere mit Chlorcalcium getrocknet wurde und nach dem Siedepunkte (62°) und den Eigenschaften (Silberspiegel, Geruch) mit Sicherheit als Isobutyraldehyd zu erkennen war. Die Anwesenheit von Formaldehyd stellte ich in der Weise fest, dass ich nach dem Abdestillieren des Isobutyraldehyds Ammoniakgas in den Rückstand einleitete und Hexamethylentetramin erhielt.

Die in der Bromvorlage entfärbte Flüssigkeit wurde nach dem Waschen mit Kalilauge und Wasser und darauffolgendem Trocknen mit Chlorcalcium wiederholt bei gewöhnlichem Drucke fractioniert, und ich erhielt schließlich folgende Fractionen:

I. Um 131° ....circa 20 *g*,
II. um 141° .... » 10 *g*,
III. um 149° .... » 10 *g*,
IV. geringe Menge eines braunen dickflüssigen Rückstandes.

Die Analysen ergaben nachstehende Resultate:

Fraction um 131°.

Verbrennungsanalyse:

0·2901 *g* Substanz lieferten 0·1342 *g* CO_2 und 0·0600 *g* H_2O.

Brombestimmung nach Carius:

0·1525 *g* Substanz lieferten 0·3045 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_4Br_2$
C	12·61	12·76
H	2·29	2·13
Br	84·92	85·11

Siedepunkt, Schmelzpunkt (9°) und die Analyse lassen auf das Vorhandensein von Äthylenbromid schließen.

Fraction um 141°.

Verbrennungsanalyse:

0·3048 *g* Substanz lieferten 0·1976 *g* CO_2 und 0·0823 *g* H_2O.

Brombestimmung nach Carius:

0·1771 *g* Substanz lieferten 0·3309 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_6Br_2$
C	17·68	17·82
H	2·99	2·97
Br	79·50	79·21

Beim Erhitzen mit Wasser im Rohre entstand Aceton und Propionaldehyd, die auf die nämliche Weise nachgewiesen wurden, wie schon früher dargelegt worden ist. Es stellt daher diese Fraction Propylenbromid dar.

Fraction um 149°.

Verbrennungsanalyse:

0·3225 *g* Substanz lieferten 0·2614 *g* CO_2 und 0·116 *g* H_2O.

Brombestimmung nach Carius:

0·1822 *g* Substanz lieferten 0·3177 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_8Br_2$
C	22·10	22·22
H	3·81	3·70
Br	74·20	74·07

Auch diese Fraction wurde mit Wasser im Rohre erhitzt und ergab dabei Isobutyraldehyd. Dies, sowie die Analysen beweisen das Vorhandensein von Isobutylenbromid.

Im folgenden sind die bei der langsamen Oxydation des Isobutylalkohols erhaltenen Körper übersichtlich zusammengestellt.

1. Isobutyraldehyd,
2. Isobuttersäure,
3. Formaldehyd,
4. Wasser,
5. Äthylen,
6. Propylen,
7. Isobutylen,
8. ein Acetal (?).

Die Oxydation des Alkohols zu Aldehyd und Säure war wohl sicher zu erwarten und ist auch vollkommen erklärlich.

Die Entstehung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, von Formaldehyd und Wasser dürfte vielleicht in der Weise vor sich gehen, dass ein Theil des Alkohols Wasser abspaltet und Isobutylen bildet:

$$(CH_3)_2CH.CH_2OH-H_2O = (CH_3)_2C=CH_2.$$

Dieses gienge dann, wie früher bei den Kohlenwasserstoffen erläutert, durch Formaldehydbildung und Umlagerung der Kohlenwasserstoffreste in Propylen und Äthylen über.

Am Ende meiner Ausführungen angelangt, ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Hofrath Lieben und Herrn Dr. Pomeranz für das Interesse, das sie meiner Arbeit entgegenbrachten, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Zur Kenntnis des Lactylharnstoffes

von

Rudolf Andreasch.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Mai 1902.)

Eines der interessantesten Producte des pathologischen und vielleicht auch des normalen thierischen Stoffwechsels ist das Cystin, das in neuerer Zeit noch als Spaltungsproduct der Eiweißkörper erhöhte Wichtigkeit erlangt hat. Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, diese Substanz synthetisch herzustellen, welche aber bisher von keinem Erfolge gekrönt waren.

Durch die schönen Untersuchungen von E. Baumann und seinen Schülern ist für das Reductionsproduct des Cystins, das Cysteïn, die Formel einer α-Amino-α-thiomilchsäure sehr wahrscheinlich gemacht worden, und Franz Weiß[1] gelang es auch, Derivate der dem Cysteïn so nahe stehenden Merkaptursäure synthetisch herzustellen. Weiß gieng dabei von dem Phenylester des Benzoylalanins aus, welcher durch Phosphorpentachlorid in den Ester der α-Chlor-α-benzoylaminopropionsäure:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ Cl—C—NH.CO.C_6H_5 \\ | \\ COOC_6H_5 \end{array}$$

verwandelt wurde. Ein Versuch, das Chlor dieser Verbindung mittels Kaliumsulfhydrat durch SH zu ersetzen, um so zu einem Cysteïnabkömmling oder dem Cystin selbst zu kommen, verlief negativ.

[1] Zeitschr. für physiol. Chemie, *20*, 407.

Mir selbst gelang es in mehreren dahin gerichteten Versuchen nicht, diesen Chlorbenzoylalaninphenylester darzustellen, möglicherweise weil zu geringe Substanzmengen in Arbeit genommen oder sonst die Versuchsbedingungen nicht getroffen wurden.

Aber auch der Lactylharnstoff schien für eine eventuelle Cystinsynthese ein passendes Ausgangsmateriale zu sein, wenn es gelang, in denselben in α-Stellung ein Halogen, z. B. Brom einzuführen, was zufolge des Verhaltens analoger Verbindungen nicht von vornherein auszuschließen war.

Im folgenden soll beschrieben werden, inwieweit sich diese Voraussetzungen verwirklichen ließen.

Der Lactylharnstoff ist bekanntlich von Heintz[1] und von Urech[2] durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf ein Gemenge von Aldehydammoniak, Cyankalium und cyansaurem Kalium erhalten worden.

Diese Darstellungsweise ist aber nichts weniger als bequem und verlässlich; durch den noch so vorsichtigen Zusatz der Säure wird offenbar der größte Theil des Cyanats zersetzt, bevor es zur Wirkung gekommen ist, wie sich durch die nie zu vermeidende Entwickelung von Kohlensäure kundgibt. Dementsprechend ist auch meist die Ausbeute; oft wurde nur ein dicker brauner Sirup erhalten, aus dem nichts Krystallisierbares abzuscheiden war.

Diese Erfahrungen machten das Auffinden einer bequemeren Arbeitsmethode wünschenswert.

Es war naheliegend, von der leicht zu beschaffenden Lacturaminsäure auszugehen und zu versuchen, ob dieselbe nicht durch Erwärmen mit starker Salzsäure unter Wasserabspaltung und Ringschließung in Lactylharnstoff überzuführen wäre, ein Process, der in dem längst bekannten Übergange von Kreatin in Kreatinin ein Analogon hatte und der in den synthetischen Versuchen von E. Fischer in der Purinkörperreihe sich so sehr geeignet erwies, um die offene Harnstoffkette der Pseudoharnsäuren in ringförmig geschlossene Harn-

[1] Annal. Chem. Pharm., *169*, 125.

[2] Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *6*, 1113.

säurederivate überzuführen und der auch neuerdings von A. Mouneyrat[1] wieder betreten wurde. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt.

Aber auch die Darstellung der Lacturaminsäure, welche Urech[2] aus Alaninsulfat und Kaliumcyanat erhielt, lässt sich in dem Sinne vereinfachen, als sich Alanin und Kaliumcyanat direct zu lacturaminsaurem Kalium vereinigen, ein Vorgang, der ebenfalls in der von Salkowski[3] durchgeführten Synthese der Taurocarbaminsäure und in der Bildung von Aminosuccinursäure aus Asparagin und Kaliumcyanat (Guareschi[4]) Analoga hat.

Man mischt äquivalente Mengen von Alanin und Kaliumcyanat in nicht zu verdünnter, wässeriger Lösung, lässt das Gemisch über Nacht stehen und engt dann am Wasserbade ein. Der Verdampfungsrückstand wird, wenn man das Salz in reinem Zustande gewinnen will, am besten mit 80procentigem Alkohol ausgezogen, worauf beim Erkalten des Filtrates centimeterlange, feine, seidenglänzende Nadeln, die zu lockeren Drusen zusammengelagert sind, auskrystallisieren.

Die Analyse ergab:

I. 0·2678 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·1346 *g* Kaliumsulfat, entsprechend 0·06106 *g* Kalium.

II. 0·238 *g* getrockneter Substanz gaben, im Bajonnettrohre mit einem Gemenge von chromsaurem Blei und chromsaurem Kalium verbrannt, 0·245 *g* Kohlensäure und 0·0901 *g* Wasser, entsprechend 0·06682 *g* Kohlenstoff und 0·0101 *g* Wasserstoff.

III. 0·269 *g* getrockneter Substanz lieferten 39 cm^3 Stickstoff bei 18° und 742 *mm* Druck, entsprechend 0·04468 *g* Stickstoff.

Die Formel des lacturaminsauren Kaliums verlangt:

---

1 Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *33*, 2393.

2 Annal. Chem. Pharm., *165*, 99.

3 Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *6*, 1192.

4 Ebenda, *10*, 1747.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_4H_7KN_2O_3$		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_4	48·00 [1]	28·19	—	28·08	—
H_7	7·07	4·15	—	4·24	—
K	39·15	22·99	22·80	—	—
N_2	28·08	16·48	—	—	16·61
O_3	48·00	28·18	—	—	—
Mol. =	170·30	100·00			

Die lufttrockene Substanz verliert im Vacuumexsiccator und vollends bei 100° die einem Molecüle entsprechende Wassermenge.

I. 0·3057 *g* verloren bei 100° 0·0294 *g* Wasser.
II. 0·2404 *g* verloren bei 105° 0·0228 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_4H_7KN_2O_3+H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
H_2O	9·57	9·62	9·48

Das lacturaminsaure Kalium zersetzt sich bei 200 bis 205°, ohne zu schmelzen.

Versetzt man die concentrierte Lösung des Salzes mit mäßig verdünnter Salzsäure, so erstarrt dieselbe zu einem Krystallbrei der freien Lacturaminsäure; dieselbe wird abgesaugt und aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Man erhält so die Säure in zu Krusten vereinigten, flachen Nadeln oder Blättchen, etwa von dem Ansehen des grob krystallisierten Antipyrins. Der Schmelzpunkt wurde etwas höher zu 161° gefunden, während Urech denselben zu 155° angibt; das Schmelzen erfolgt unter starkem Aufschäumen.

[1] Den folgenden Berechnungen sind stets die von der Atomgewichts-commission der Deutschen chemischen Gesellschaft für 1902 herausgegebenen Atomgewichte mit O = 16 zugrunde gelegt.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab:

I. 0·2363 *g* Substanz gaben 0·3137 *g* Kohlensäure und 0·1328 *g* Wasser, entsprechend 0·08555 *g* Kohlenstoff und 0·01488 *g* Wasserstoff.

II. 0·184 *g* Substanz gaben 35 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 730 *mm* Barometerdruck und 20° C., entsprechend 0·03918 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_4H_8N_2O_3$		Gefunden I.	Gefunden II.
C_4	48·00	36·32	36·20	—
H_8	8·08	6·11	6·27	—
N_2	28·08	21·25	—	21·30
O_3	48·00	36·32	—	—
Mol. =	132·16	100·00		

Wird die freie Lacturaminsäure oder deren Kaliumsalz mit mäßig verdünnter Salzsäure (etwa vom spec. Gew. 1·125) auf dem Wasserbade eingedampft, so geht sie quantitativ in Lactylharnstoff über. Handelt es sich nur um die Darstellung des letzteren, so kann man natürlich von der Reingewinnung des Kalisalzes absehen. Man versetzt einfach Alanin in concentrierter Lösung mit der theoretischen Menge oder einem kleinen Überschusse von Kaliumcyanat, das ebenfalls in wenig Wasser gelöst wird, lässt mehrere Stunden stehen, engt auf ein kleines Volumen ein und wiederholt dies nach Zusatz von 25procentiger Salzsäure. Zweckmäßig ist es, den größten Theil des beim Eindampfen sich abscheidenden Chlorkaliums abzusaugen, den Rückstand mit Alkohol zu waschen und das Filtrat am Wasserbade zur Trockne zu bringen. Der Rückstand wird mit kochendem Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestilliert und der erhaltene rohe Lactylharnstoff nochmals aus Wasser oder starkem Alkohol, eventuell unter Zuhilfenahme von Thierkohle, umkrystallisiert.

Beim Erkalten der genügend concentrierten Lösung erhält man den Lactylharnstoff in Gestalt von kugelförmigen kreideweißen Krystallwarzen, die in lufttrockenem Zustande im

Vacuum oder bei 100° C. keinen Gewichtsverlust erleiden, also krystallwasserfrei sind. In selteneren Fällen wurden beim langsamen Verdunsten wässeriger Lösungen auch krystallwasserhaltige, farblose Tafeln erhalten, welche schon an der Luft theilweise verwitterten. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Heintz gemacht.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·199 *g* Substanz gaben 0·3065 *g* Kohlensäure und 0·0964 *g* Wasser, entsprechend 0·0836 *g* Kohlenstoff und 0·0108 *g* Wasserstoff.

II. 0·1414 *g* Substanz lieferten 31·4 cm^3 trockenen Stickstoff bei 21° C. und 728 *mm* Druck, entsprechend 0·03493 *g* Stickstoff.

III. 0·2222 *g* Substanz gaben 0·3421 *g* Kohlensäure und 0·1080 *g* Wasser, entsprechend 0·0933 *g* Kohlenstoff und 0·0121 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_4H_6N_2O_2$		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_4	48·00	42·05	42·01	—	41·99
H_6	6·06	5·31	5·42	—	5·45
N_2	28·08	24·60	—	24·71	—
O_2	32·00	28·64	—	—	—
Mol. =	114·14	100·00			

Der Schmelzpunkt der Substanz lag in Übereinstimmung mit der Angabe von Urech bei 145° C.

Die Ausbeute an Lactylharnstoff ist nach dieser Darstellungsmethode eine sehr gute; sie betrug ungefähr 85 bis 90% der von der Theorie geforderten Menge.

Bevor die vorstehend beschriebene, bequeme Darstellungsmethode für den Lactylharnstoff aufgefunden war, habe ich die jüngst von C. Harries und Maurus Weiß[1] veröffentlichte Methode zur Gewinnung von Hydantoin aus dem Glykokolläthylester auf die entsprechende Alaninverbindung angewendet.

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *33*, 3418.

Dazu wurde Alanin mit absolutem Alkohol übergossen und in die Flüssigkeit zuletzt unter schwachem Erwärmen trockenes Salzsäuregas eingeleitet; nachdem alles in Lösung gegangen war, wurde die Flüssigkeit im stark verdünnten Raume destilliert und der verbleibende Sirup in das Vacuum über Schwefelsäure und Ätzkali gestellt. Die concentrierte wässerige Lösung des erhaltenen Esters wurde mit einer Lösung von Kaliumcyanat vermischt. Wegen der Zersetzung des letzteren durch etwas Salzsäure, welche dem Ester immer noch beigemischt ist, muss man etwas mehr als die theoretische Gewicht davon nehmen.

Beim Vermischen beider Lösungen tritt Aufschäumen und merkliche Erwärmung ein; gleichzeitig scheidet sich ein amorpher, voluminöser Niederschlag ab, der nach dem Abfiltrieren zu einer hornartigen Masse eintrocknet und wahrscheinlich ein höheres Condensationsproduct darstellt. Das Gewicht des Niederschlages ist übrigens gering.

Das Filtrat gibt auch bei starkem Einengen keine krystallinische Abscheidung des zu erwartenden Lacturaminsäureäthylesters; es wurde deshalb direct mit Salzsäure versetzt, eingedampft, der Rückstand nach Abscheidung der größten Menge des Chlorkaliums mit heißem Alkohol erschöpft und der Alkoholrückstand aus heißem Wasser umkrystallisiert, wobei der Lactylharnstoff wieder in den beschriebenen wasserfreien Krystallwarzen vom Schmelzpunkte 145° C. erhalten wurde.

Auch nach dieser Methode ist die Ausbeute eine sehr gute, indem etwa 80% der theoretischen Menge erhalten werden, doch ist das erstere Verfahren, welches die mühsame Darstellung des Alaninesters umgeht, weitaus vorzuziehen.

Der Vollständigkeit halber wurde der Lactylharnstoff auch durch Zusammenschmelzen von Alanin mit überschüssigem Harnstoff bei 150 bis 160° darzustellen versucht. Das Gemenge schäumt anfangs stark, entwickelt reichlich Ammoniak und verwandelt sich im Verlaufe von etwa 2 bis 3 Stunden in eine gelbliche, durchsichtige Masse. Dieselbe wurde in Alkohol gelöst, wieder eingeengt und hingestellt, worauf nach einigen Tagen, besonders nach dem Reiben mit einem Glasstabe, das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrte. Derselbe wurde durch

Aufstreichen auf einen Thonteller und Umkrystallisieren aus Wasser unter Verwendung von Thierkohle gereinigt, wodurch wieder die Warzen des Lactylharnstoffes erhalten wurden. Die Ausbeute war aber bei diesem Verfahren eine geringe und betrug kaum 15 bis 20% der Theorie.

In den Handbüchern der Chemie, z. B. in dem von Beilstein, wird angegeben, dass Aminoessigsäure beim Zusammenschmelzen mit Harnstoff Hydantoinsäure ergibt. Es wäre daher die Bildung von Lacturaminsäure im obigen Versuche eher zu erwarten gewesen; aber abgesehen davon, dass Lacturaminsäure nach den vorliegenden Angaben beim Erhitzen für sich in Lactylharnstoff übergeht, ist obige, von Heintz und Grieß[1] herrührende Beobachtung jedenfalls dahin richtig zu stellen, dass beim Zusammenschmelzen von Glykokoll und Harnstoff in Wirklichkeit zuerst Hydantoin entsteht, welches erst bei der weiteren Behandlung (Kochen mit Barytwasser) in Hydantoinsäure übergieng.

Darstellung von Hydantoinsäure und Hydantoin.

Die vorstehend beschriebenen Resultate machten es sehr wahrscheinlich, dass es auf diesem Wege gelingt, auch andere Aminosäuren in die entsprechenden Harnstoffderivate überzuführen. Es wurde deshalb der Versuch mit Glykokoll gemacht.

Glykokoll wurde mit etwas mehr als der theoretischen Menge von Kaliumcyanat in ziemlich concentrierter Lösung einige Stunden stehen gelassen und die klare Flüssigkeit dann auf dem Wasserbade eingeengt. Da das zu erwartende hydantoinsaure Kalium leicht löslich zu sein schien und auch durch Alkohol nur als Öl ausfiel, so wurde die Lösung direct mit starker Salzsäure versetzt; unter starkem Aufschäumen (von unverändertem Cyanat herrührend) schieden sich Krystalle ab, welche abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert wurden. Es resultierten derbe Nadeln oder Prismen, die nach dem Trocknen bei 168° C. unter starkem Aufschäumen

[1] Annal. Chem. Pharm., *133*, 70 und Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *2*, 106.



schmolzen und, wie die untenstehende Analyse ausweist, aus Hydantoinsäure bestanden.

I. 0·3048 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·3398 *g* Kohlensäure und 0·1414 *g* Wasser, entsprechend 0·09267 *g* Kohlenstoff und 0·01585 *g* Wasserstoff.

II. 0·164 *g* Substanz gaben 35 cm^3 trockenen Stickstoff bei 20° C. und 730 *mm* Druck, entsprechend 0·03918 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_3H_6N_2O_3$		Gefunden I.	Gefunden II.
C_3	36	30·47	30·40	—
H_6	6·06	5·13	5·20	—
N_2	28·08	23·77	—	23·90
O_3	48	40·63	—	—
Mol. =	118·14	100·00		

Wird die Hydantoinsäure oder direct das Einwirkungsproduct von Kaliumcyanat auf Glykokoll mit 25procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, so wird Hydantoin gebildet. Zur Gewinnung desselben wird der nach dem Eindampfen verbleibende Krystallbrei mit starkem Alkohol mehrfach ausgezogen, die Auszüge abdestilliert und der Rückstand unter Zuhilfenahme von Thierkohle aus Wasser umkrystallisiert. Dadurch werden aus Nadeln bestehende Krystallrosetten erhalten, welche nach der Analyse aus Hydantoin bestehen. Der Schmelzpunkt wurde in Übereinstimmung mit den vorliegenden Angaben bei 215° C. gefunden.

Analyse:

I. 0·2238 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·2943 *g* Kohlensäure und 0·082 *g* Wasser, entsprechend 0·08026 *g* Kohlenstoff und 0·00919 *g* Wasserstoff.

II. 0·100 *g* Substanz lieferten 25 cm^3 trockenen Stickstoff bei 18° C. und 729 *mm* Druck, entsprechend 0·02814 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_3H_4N_2O_2$		Gefunden I.	Gefunden II.
C_3	36·00	35·95	35·87	—
H_4	4·04	4·04	4·11	—
N_2	28·08	28·05	--	28·14
O_2	32·00	31·96	—	—
Mol. =	100·12	100·00		

Einwirkung von Brom auf den Lactylharnstoff.

Nach mehrfachen Versuchen über die Einwirkung von Brom auf den Lactylharnstoff in verschiedenen Lösungsmitteln und im trockenen Zustande hat sich das folgende Verfahren am zweckmäßigsten erwiesen:

Je 5 *g* des getrockneten und fein geriebenen Lactylharnstoffes wurden mit etwa 10 cm^3 Eisessig und der theoretischen, einem Molecüle entsprechenden Menge Brom (7·01 *g*) in ein Einschlussrohr oder eine Druckflasche gegeben und bei 80 bis 90° während einer halben Stunde erhitzt. Nach dieser Zeit ist meist Entfärbung eingetreten, und es hat sich ein schweres, gelbliches Krystallpulver abgeschieden. Das Rohr öffnet sich in der Kälte ohne Druck; die Masse wird rasch abgesaugt und das Krystallpulver mit etwas trockenem Äther gewaschen. Der erhaltene Körper, etwa zwei Fünftel des angewandten Lactylharnstoffes, ist äußerst leicht zersetzlich, so dass keine gut stimmenden Analysenresultate erhalten wurden. Dazu kommt noch, dass die Substanz beim Zerreiben ungemein stark elektrisch wird, was ihre Handhabung nicht erleichtert.

Eine einzige Brombestimmung mit der nur kurze Zeit im Vacuum getrockneten Substanz ergab eine annähernde Übereinstimmung mit der von der Theorie geforderten Zahl, unter der Annahme, dass die Monobromverbindung des Lactylharnstoffes vorliegt. Präparate, welche aus Eisessig, Alkohol oder Wasser umkrystallisiert worden waren, ergaben viel geringere Bromwerte (z. B. 31, 26%).

Analyse:

0·2275 *g* Substanz gaben nach dem Glühen mit Ätzkalk etc. 0·2244 *g* Bromsilber, entsprechend 0·09549 *g* Brom.

Die Formel eines Monobromlactylharnstoffes

```
        CH3
        |
    Br.C—NH\
        |    >CO
       CO.NH/
```

würde verlangen:

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Br	41·41	41·97

Über die Stelle, an welcher das Brom eingetreten ist, ist natürlich nichts bekannt, doch dürfte es sich wohl um die α-Stellung handeln, wie aus vielen Analogiefällen zu entnehmen ist.

Werden die von dem Krystallpulver abgesaugten, stark Bromwasserstoff enthaltenden Mutterlaugen auf schwach geheiztem Wasserbade eingedampft, so bleibt eine krystallinische Masse zurück, welche von dem reichlich vorhandenen Sirup durch Absaugen oder Aufstreichen auf Thonteller getrennt wird. Aus Wasser ein- oder zweimal umkrystallisiert, enthält der Körper kein gebundenes Brom mehr, das im Rohproducte stets vorhanden ist; er stellt dann mikroskopische, sehr regelmäßig ausgebildete Prismen dar, welche zu sternförmigen Drusen vereinigt sind. Beim Einengen der wässerigen Lösung scheidet sich die Substanz mit Vorliebe in Gestallt dünner Krusten oder Häute am Rande der Flüssigkeit ab. Der Körper ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in kochendem Wasser, nicht in Alkohol und Äther. Erwärmt man das oben erwähnte Bromproduct mit Wasser, so wird ein Körper von ganz denselben Eigenschaften erhalten.

Die Substanz ist bromfrei, von neutraler Reaction; einen Schmelzpunkt besitzt dieselbe nicht; sie färbt sich beim Erhitzen im Capillarröhrchen von 240° an gelb, wird immer

dunkler und teigig und ist bei 270° zu einer braunen schmierigen Masse zusammengesintert.

Analyse:

I. 0·168 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·2628 *g* Kohlensäure und 0·057 *g* Wasser, entsprechend 0·07167 *g* Kohlenstoff und 0·00639 *g* Wasserstoff.

II. 0·1144 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 25·8 cm^3 trockenen Stickstoff bei 17° C. und 720 *mm* Druck, entsprechend 0·02884 *g* Stickstoff.

III. 0·2231 *g* Substanz gaben 51·6 *g* Stickstoff bei 19° und 707 *mm* Druck, entsprechend 0·05613 *g* Stickstoff.

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Formel C_2H_2NO, welche offenbar zu verdoppeln ist:

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_4H_4N_2O_2$		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_4	48·00	42·81	42·66	—	—
H_4	4·04	3·60	3·80	—	—
N_2	28·08	25·05	—	25·21	25·16
O_2	32·00	28·54	—	—	—
Mol. =	112·12	100·00			

Eine Substanz dieser Zusammensetzung ist zuerst von E. Grimaux[1] durch Behandlung von Pyvuril mit concentrierter, kochender Salzsäure erhalten und ihr die Formel

```
            CH3
             |
      /N  =  C
   CO        |
      \N  -  CO
```

und der Name Pyruvinureïd zuertheilt worden.

Zum Vergleich habe ich mir deshalb das Pyruvinureïd nach Grimaux dargestellt und es in allen Eigenschaften mit

[1] Annales de Chimie et de Physique (5), *11*, 374.

meiner Substanz übereinsimmend gefunden, sodass an der Identität beider Verbindungen nicht zu zweifeln ist.

Die Bildung des Pyruvinureïds aus dem angenommenen α-Bromlactylharnstoff erklärt sich leicht durch Abspaltung von Bromwasserstoff beim Behandeln mit Wasser; für das Pyruvinureïd kommt aber außer der von Grimaux vorgeschlagenen Formulierung noch die folgende in Betracht:

$$CO\begin{cases} NH-\underset{\|}{\overset{CH_2}{C}} \\ \quad\;\;| \\ NH-CO \end{cases}$$

Welche der beiden Formeln der Constitution wirklich entspricht, lässt sich vorläufig nicht mit Sicherheit beurtheilen; nach den Erfahrungen von E. Fischer und Georg Roeder[1] bei den Bromderivaten des Hydrouracils scheint mir wohl die zweite Formel den Vorzug zu verdienen. Übrigens spricht sich E. Fischer[2] in seiner Arbeit über die Harnstoffderivate der gebromten Brenztraubensäuren bei dem Dibrompyruvinureïd, dem Substitutionsproducte des obigen Körpers, zu Gunsten der zweiten Formel aus.

Mit Thioharnstoff scheint das Pyruvinureïd ein schwefelhaltiges Condensationsproduct zu geben, worüber weitere Versuche im Gange sind.

---

[1] Synthese des Uracils, Thymins und Phenyluracils. Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *34*, 3751.

[2] Annal. Chem. Pharm., *239*, 187.

Über die Herstellung künstlicher Diamanten aus Silicatschmelzen

von

stud. phil. **R. v. Hasslinger.**

Aus dem Privatlaboratorium des Verfassers in Prag-Smichov.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Mai 1902.)

Obwohl man den Diamant schon lange kennt, wusste man bis vor kurzem doch nichts über seine Entstehung; man fand ihn eben meist auf secundärer Lagerstätte, erst als man ihn in Südafrika im Kimberlit fand, glaubte man, diesen als das Muttergestein deuten zu können.

Über den Vorgang bei der natürlichen Entstehung des Diamanten wurde von Carvill Lewis[1] folgende Hypothese aufgestellt: Das in — den Maaren der Eifel vergleichbaren — Explosionsschloten empordrängende Eruptivmagma durchbrach Schichten bituminösen Schiefers, dessen Bruchstücke in jenen eingeschlossen blieben. Der Kohlenstoff dieser Bruchstücke bituminösen Schiefers löste sich in den geschmolzenen Massen auf und krystallisierte bei der Abkühlung als Diamant aus. Andere Forscher hingegen schließen sich der durch gewichtige Gründe gestützten Anschauung Cohen's an, nach welcher das Kimberlitmagma selbst kohlenstoffführend gewesen sei und dass demnach der Diamant als primärer Gesteins-

---

[1] On a Diamantiferous Peridotite and the Genesis of the Diamond. Rep. 56. Meet. Brit. Assoc. 1887.

— Geol. Mag. (3) IV, 1897. 22.

gemengtheil aufzufassen wäre. Ja mancherlei Umstände deuten sogar darauf hin, dass der Diamant eines der am frühesten entstandenen Minerale ist und dass er bei der Eruption bereits fertig gebildet aus der Tiefe mitgebracht wurde. Es darf hier vielleicht auch daran erinnert werden, dass nach den Untersuchungen von J. Walther und Weinschenk für manche Graphite eine Entstehung aus Dämpfen, die dem Erdinneren entströmen (also einer Art Fumarolenthätigkeit) anzunehmen ist.

Auf welche Art nun aber auch der Kohlenstoff in das silicatische Magma hineingelangt sein mag, jedenfalls ist das eine sehr wahrscheinlich, dass der Diamant durch Krystallisation des Kohlenstoffes aus dem Magma gebildet wurde.

Es liegt daher der Gedanke nahe, diese natürliche Entstehung des Diamanten künstlich nachzuahmen. Die von Luzi in dieser Richtung angestellten Versuche haben ergeben, dass Kohlenstoff zwar von der Silicatschmelze aufgelöst, beim Erkalten jedoch nicht als Diamant, sondern als Graphit abgeschieden wurde; meine im folgenden zu beschreibenden Experimente in dieser Richtung haben sich als erfolgreich erwiesen.

Von früheren Versuchen zur Herstellung künstlicher Diamanten seien die folgenden erwähnt:

Moissan[1] ließ aus flüssigem Eisen, welches Kohlenstoff gelöst enthielt, denselben unter Druck auskrystallisieren und erhielt so, wenn auch nur sehr kleine, so doch gut ausgebildete, meist schwarze bis durchscheinende Diamanten. Moissan erzeugte bekanntlich den erforderlichen hohen Druck durch rasches äußerliches Abkühlen des geschmolzenen Eisens; doch wird neuerlich von Georges Friedel[2] bestritten, dass die Erstarrung des inneren Kernes unter Druck erfolge. Die Arbeiten anderer Forscher[3] gaben im wesentlichen eine Bestätigung der Ansicht Moissan's, dass nämlich der Kohlenstoff, soferne

[1] Moissan, Compt. rend., 116, 218—224; 118, 320—326 u. a. a. O., wo auch Näheres über die Vorgeschichte dieses Problems zu finden ist.

[2] Georges Friedel, Mon. scient., (4), 15, I, 236—237, ref. Chem. Centralbl., 1901, 1, 1239.

[3] Majorana, Atti R. Accad. dei Lincei Roma, (5), 6, II, 141—147 u. m. a.

derselbe aus flüssigem Eisen unter Druck zur Abscheidung gelangt, als Diamant krystallisiert.

Friedländer[1] rührte einen im Knallgasgebläse geschmolzenen Olivin mit einem Kohlenstäbchen um und erhielt nebst amorphen braunen Massen, die ebenso wie Kohlenstoff der Einwirkung von Fluorwasserstoff widerstanden, 0·001 *mm* große, braune Octaeder, die er als Diamant identificierte.

Meine Versuche nun wurden in folgender Weise, dem eingangs erwähnten Gedanken entsprechend, ausgeführt, und der eingeschlagene Weg schien umsomehr Erfolg zu versprechen, als ja Morozewicz[2] nachgewiesen hat, dass in anderen Fällen künstlich hergestellte Schmelzen von der Zusammensetzung des betreffenden Magmas zur Herstellung künstlicher Minerale führen. Man durfte daher erwarten, auf diesem Wege größere und wasserhelle Diamanten zu erhalten. Die chemische Zusammensetzung einer Diamanten führenden Breccie ist aus folgender Analyse ersichtlich:

SiO_2	40·30%
Al_2O_3	9·45
K_2O	0·90
Na_2O	4·93
Fe_2O_3	7·30
MgO	21·10
CaO	3·48
Glühverlust	13·00

Da sich jedoch eine dieser Analyse entsprechende Mischung für die gebräuchlichen Heizungsmethoden als zu schwer schmelzbar erwies (bei der Schmelztemperatur des Platins ergab sie eine noch dickflüssige Masse), so wurde zu dem von H. Goldschmidt aufgefundenen Thermitverfahren gegriffen, das sich für diese Zwecke als sehr praktisch erwies und zu weiteren Versuchen zur Erzeugung künstlicher Minerale empfohlen werden kann.

[1] Friedländer, Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbfl., 1898; Naturw. Rundsch., 13, 279.

[2] Morozewicz, Tschmermak's Mineralog. u. petrogr. Mittheilungen. Neue Folge, 18, 1899.

An Stelle des MgO und Al_2O_3 der angegebenen Mischung wurden die äquivalenten Mengen von Magnesium- und Aluminiumpulver verwendet, während als Sauerstoff lieferndes Material eine entsprechende Menge Fe_2O_3 diente, wodurch in der That eine brauchbare Schmelze erzielt wurde. Dieser Mischung wurde 1 bis 2% Kohlenstoff in verschiedenen Formen zugesetzt. Am geeignetsten erwies sich feinstgeschlämmter Graphit. Die Menge des jedesmal zur Reaction gebrachten Gemisches betrug circa 300 *g*; die Schmelzen wurden in hessischen Tiegeln vorgenommen, die in Asche und Sand eingebettet waren. Das Schmelzproduct wurde durch Zerschlagen der Tiegel gewonnen.

In den aus diesen Schmelzen hergestellten Dünnschliffen war von Diamanten nichts zu sehen, wohl deshalb, weil letztere ihrer großen Härte wegen beim Schleifen regelmäßig auszubrechen pflegen; dagegen fanden sich zahlreiche doppelbrechende Krystalle, offenbar gleichzeitig entstandene künstliche Minerale, deren Identificierung späterer Untersuchung vorbehalten bleibt. Es wurde daher ein anderer Weg zum Nachweise der Diamanten eingeschlagen.

Die Schmelze wurde mit NH_4Fl und H_2SO_4 aufgeschlossen, der Rückstand mikroskopisch untersucht und nun thatsächlich Octaeder vorgefunden. Nach der Zusammensetzung der Schmelze und der Krystallform war jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass jene Octaeder Spinelle seien. Es war daher nöthig, die Entscheidung zwischen Spinell und Diamant zu treffen. Die Gründe, welche für Diamant sprachen, sind die folgenden: Zunächst fällt die Schärfe der Octaederkanten auf, die beim Spinell nach länger dauernder Aufschließung mit FlH nicht zu erwarten ist, da derselbe, wenn auch nur schwer, so doch von FlH angegriffen wird. Weiters gibt Morozewicz an, dass Spinell sich aus schwach eisenhaltigen Schmelzen immer gefärbt, aus eisenreichen aber ganz schwarz abscheidet. Die von mir gefundenen Octaeder sind jedoch vollkommen wasserhell, obwohl die Schmelzen viel Eisen enthalten. Behufs Feststellung des Härtegrades, welcher für den Spinell bekanntlich 7·5 bis 8, für den Diamant 10 beträgt, wurde das nach der Aufschließung erhaltene

Pulver in einen Bleistempel gedrückt und auf der polierten Fläche eines Rubins (Härtegrad 9) verrieben, wonach diese sich deutlich zerkratzt erwies. Ferner konnte der Brechungsexponent der Octaeder durch Einbetten in verschiedene Flüssigkeiten als den des Spinells übertreffend ermittelt werden. Endlich ließ sich noch feststellen, dass die Krystalle zwar Glühhitze vertragen, im Sauerstoffgebläse jedoch verbrannt werden können. Hieraus ergibt sich der Schluss, dass die untersuchten Octaeder wirklich Diamanten sind.

Ich möchte hier nicht unterlassen, Herrn Prof. Dr. A. Pelikan, welcher mich bei der Identificierung der Octaeder auf das freundlichste durch Rath und That unterstützte, sowie allen jenen, welche sich durch das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse Verdienste um dieselbe erwarben, hiefür meinen besten Dank auszusprechen.

Die Größe der hier erhaltenen Krystalle beträgt durchschnittlich etwa 0·05 *mm*; dieselben sind, wie bereits erwähnt, vollkommen durchsichtig und wasserhell. Die oben ausgesprochene Erwartung, dass sich aus einer dem Muttergesteine der Diamanten bezüglich der procentischen Zusammensetzung nachgebildeten Schmelze größere und helle Diamanten erhalten lassen, erscheint also vollkommen erfüllt.

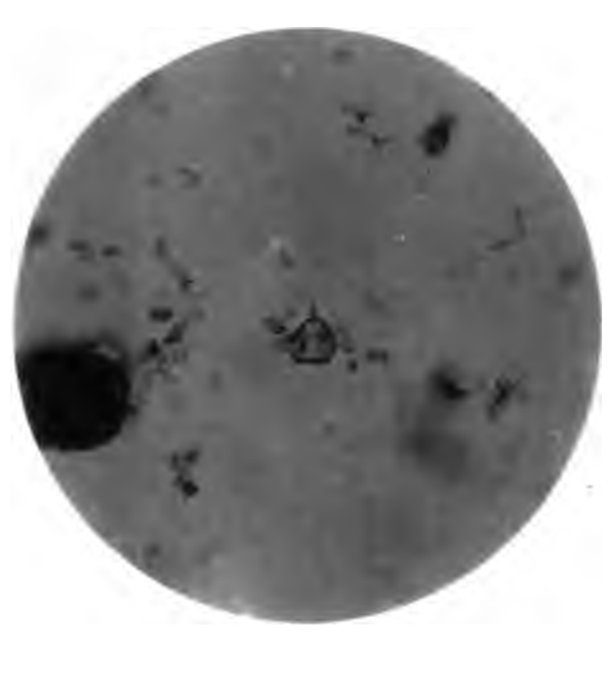
Die von mir erhaltenen Resultate dürften geeignet sein, die im Eingange erwähnte Theorie über die Entstehung der Diamanten zu bekräftigen. Bei Verwendung von größeren Massen der Schmelze und genügend langsamer Abkühlung dürfte es keinen allzu großen Schwierigkeiten unterliegen, noch größere Diamanten zu erhalten.

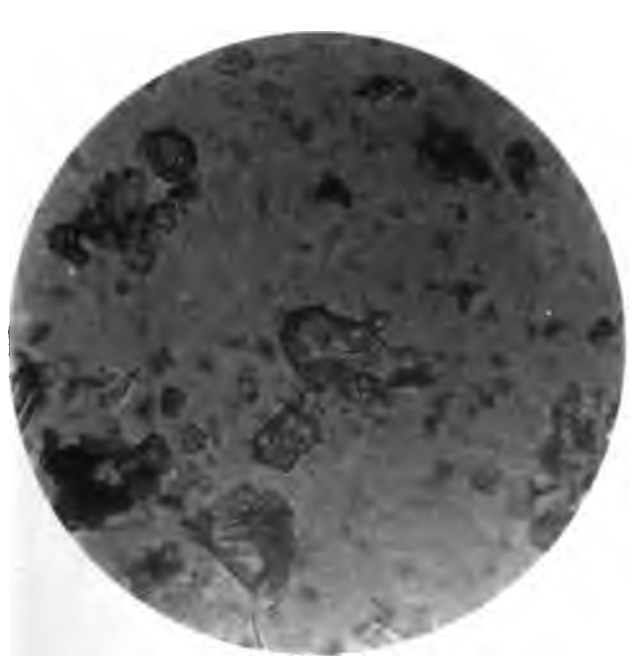
Nach Fertigstellung dieser Arbeit erschien eine Abhandlung über »Die Schmelzung der Kohle« von Dr. A. Ludwig,[1] in welcher der Verfasser die von ihm gefundene Methode, Kohlenstoff zu schmelzen und in Diamant zu verwandeln, beschreibt. Bei dieser Methode ist die durch schnelle Abkühlung bewirkte

[1] A. Ludwig, Zeitschr. für Elektrochemie, VIII. Jahrg., 19, 273 bis 281.

rasche Erstarrung des geschmolzenen flüssigen Kohlenstoffes ein wesentliches Erfordernis, um ihn als Diamant zu erhalten.

Meine Versuche, bei welchen der Kohlenstoff nicht unter Druck geschmolzen, wohl aber in der Schmelze aufgelöst worden sein dürfte, erwiesen jedoch thatsächlich das Entstehen von Diamanten auch bei ganz allmählicher Erstarrung der geschmolzenen Masse. Allerdings fand ich in dem in der Schmelze gleichzeitig entstandenen Eisenregulus bloß Graphit und amorphen Kohlenstoff.





Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.

XIII. SITZUNG VOM 22. MAI 1902.

Der Referent der Erdbeben-Commission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften Eduard Mazelle, Leiter des k. k. astronomisch-meteorologischen Observatoriums zu Triest, übersendet eine Arbeit unter dem Titel: »Erdbebenstörungen zu Triest, beobachtet am Rebeur-Ehlert'schen Horizontalpendel im Jahre 1901, nebst einem Anhange über die Aufstellung des Vicentini'schen Mikroseismographen«.

Prof. Rudolf Andreasch an der k. k. technischen Hochschule in Graz übersendet eine Arbeit: »Zur Kenntnis des Laktylharnstoffes«.

Das w. M. Prof. G. Goldschmiedt übersendet eine im Privatlaboratorium des Verfassers ausgeführte Arbeit, betitelt: »Über die Herstellung künstlicher Diamanten aus Silicatschmelzen«, von stud. phil. R. v. Hasslinger.

Das c. M. Prof. L. Gegenbauer übersendet eine Arbeit, betitelt: »Über eine Relation des Herrn Hobson«.

Dr. W. R. v. Hillmayr übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Bahnbestimmung des Kometen 1854 III«.

Das w. M. Hofrath E. v. Mojsisovics legt namens der Erdbeben-Commission zur Aufnahme in die »Mittheilungen der Erdbeben-Commission« den allgemeinen Bericht und die Chronik der im Jahre 1901 innerhalb des Beobachtungsgebietes erfolgten Erdbeben vor.

Hofrath v. Mojsisovics bespricht ferner die im Bereiche der arktisch pacifischen Triasprovinz bekannt gewordenen Vorkommnisse der *Pseudomonotis ochotica* und der *Pseudomonotis subcircularis*, welche er auf Grund einiger paläontologischer Daten über mitvorkommende Cephalopodenreste bereits in seiner in den akad. Denkschriften, Bd. LXIII, erschienenen Monographie der obertriadischen Cephalopodenfauna des Himalaya in die bajuvarische Triasserie eingereiht hatte.

Dr. Karl Graf Attems in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Myriopoden von Kreta nebst Beiträgen zur allgemeinen Kenntnis einiger Gattungen«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Cooke, Theodore: The Flora of the Presidency of Bombay; Part II. London. 8°.

Dutch Eclipse-Committee: Preliminary Report of the Dutch expedition to Karang Sago (Sumatra) by W. H. Julius, J. H. Wilterdink and A. A. Nijland. Amsterdam. 8°.

– Total Eclipse of the Sun, May 18, 1901. Dutch Observations, II. Magnetic Observations by Dr. W. van Bemmelen.

University of Montana: Bulletin No 3 (Biological Series No 1). 1901. 8°.

Preis des ganzen Heftes: 5 K 40 h = 5 Mk. 40 Pfg.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten **Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerolds Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CXI. BAND. VI. UND VII. HEFT.

JAHRGANG 1902. — JUNI UND JULI.

ABTHEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 11 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1902.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHANDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 6. und 7. Heftes Juni und Juli 1902 des CXI. Bandes, Abtheilung IIb der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CXI. BAND. VI. HEFT.

ABTHEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XVII. SITZUNG VOM 3. JULI 1902.

Erschienen: Monatshefte für Chemie, Bd. XXIII, Heft V (Mai 1902).

Der Siebenbürgische Verein für Naturwissenschaften in Hermannstadt übersendet eine Einladung zu der am 24. und 25. August 1902 stattfindenden Feier seines fünfzigjährigen Bestandes.

Das w. M. Prof. G. Goldschmiedt übersendet eine im chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit von Dr. Alfred Kirpal »Über Cinchomeronsäure und deren Ester«.

Derselbe übersendet ferner drei im chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität ausgeführte Arbeiten, und zwar:

I. »Über Nitrile der Pyridinreihe«, von Dr. Hans Meyer.
II. »Über Aminopyridincarbonsäuren«, von Dr. Hans Meyer.
III. »Zur Kenntnis der Condensationsproducte von Naphtaldehydsäure mit Ketonen«, von Dr. Josef Zink.

Das c. M. Prof. Wilh. Wirtinger in Innsbruck übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Zur Darstellung der hypergeometrischen Function durch bestimmte Integrale«.

Das c. M. Prof. Hans Molisch übersendet eine im pflanzenphysiologischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag von Herrn Victor Kindermann ausgeführte Arbeit: »Über die auffallende Widerstandskraft der Schließzellen gegen schädliche Einflüsse«.

Stud. phil. Victor Weiss in Leipnik übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Über eine gewisse projective Beziehung von vier Strahlenbüscheln I. Ordnung«.

Hofrath Dr. J. M. Eder in Wien übersendet eine Abhandlung mit dem Titel: »Spectralanalytische Studien über photographischen Dreifarbendruck«.

Director Leo Brenner in Lussin piccolo übersendet eine Abhandlung mit dem Titel: »Jupiter-Beobachtungen auf der Manora-Sternwarte 1898 bis 1901«.

Dr. Alfred Nalepa, Professor am k. k. Elisabeth-Gymnasium im V. Bezirke in Wien, übersendet eine vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben« (21. Fortsetzung).

Versiegelte Schreiben zur Wahrung der Priorität haben eingesendet:

1. stud. phil. Franz Megušar in Wien mit der Aufschrift: »Geschlechtsorgane von Hydrophilus piceus und Dytiscus marginalis«.
2. Dr. J. Klimont in Wien mit der Aufschrift: »Beitrag zur Kenntnis der Pflanzenfette«.

Dr. Anton Lampa in Wien übersendet eine Abhandlung mit dem Titel: »Zur Moleculartheorie anisotroper Dielektrica. Mit einer experimentellen Bestimmung der Dielektricitätsconstante einer gespannten Kautschukplatte senkrecht zur Spannungsrichtung«.

Das w. M. Prof. Franz Exner legt eine Abhandlung vor: »Zur Charakteristik der schönen und hässlichen Farben«.

Das w. M. Hofrath Ad. Lieben überreicht zwei Arbeiten aus seinem Laboratorium:

I. Über die Einwirkung von Wasser auf Dibromide und Dichloride der Olefine«, von W. Fröbe und A. Hochstetter.

II. »Über eine Synthese alkylierter Pentamethylendiamine und alkylierter Piperidine aus β-Glycolen« (I. Mittheilung), von Adolf Franke und Moriz Kohn.

Ferner überreicht Hofrath Ad. Lieben eine Abhandlung: »Studien über Ammonsalze«, von Dr. Richard Reik.

Das w. M. Hofrath C. Toldt überreicht eine Arbeit von Dr. S. v. Schumacher, betitelt: »Die Herznerven der Säugethiere und des Menschen«.

Das w. M. Prof. K. Grobben überreicht das von der k. und k. Hof- und Universitätsbuchhandlung Alfred Hölder in Wien der kaiserlichen Akademie geschenkweise überlassene 1. Heft des XIV. Bandes der »Arbeiten aus den zoologischen Instituten der Universität Wien und der zoologischen Station in Triest«.

Das w. M. Prof. R. v. Wettstein überreicht eine Abhandlung von Frau Emma Lampa, betitelt: »Untersuchungen an einigen Lebermoosen«.

Das w. M. Prof. F. Becke überreicht eine vorläufige Mittheilung von Prof. C. Doelter in Graz über die chemische Zusammensetzung einiger Ganggesteine vom Monzoni.

Prof. Dr. Gustav Jäger überreicht eine Abhandlung mit dem Titel: »Zur Theorie des photographischen Processes«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Albert I[er], Prince souverain de Monaco: Résultats des Campagnes scientifiques accomplies sur son Yacht, Fascic. XXI. Monaco, 1902. 4°.

Expédition antarctique belge: Résultats du voyage du S. J. Belgica en 1897—1898—1899. Botanique, Astronomie, Meteorologie. Anvers 1901—1902. 4°.

— Note relative aux rapports scientifiques. Anvers 1902. 4°.

Sorel E.: La grande industrie chimique minérale. Paris, 1902. 8°.

Zur Kenntnis der Condensationsproducte von Naphthalaldehydsäure mit Ketonen

von

Dr. **Josef Zink.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1902.)

Durch Einwirkung von concentriertem wässerigen Ammoniak auf Naphthalidmethylphenylketon[1] habe ich vor Jahresfrist eine weiße Substanz erhalten, die sich unter dem Einflusse von Säuren und Alkalien in ein gelbes Isomere von gleichem Moleculargewichte überführen ließ. Während dem weißen Körper die Constitution eines Phenacylnaphthalimidins (I) zugesprochen wurde, hätte man in dem gelben das isomere Oxysäureamid (II) vermuthen können, da die gelbe Farbe wie bei allen diesen Körpern auf eine der Ketogruppe benachbarte doppelte Bindung hinwies:

I.

$C_{10}H_6$ —CH—CH_2—CO—C_6H_5 ; >NH ; —CO

→

II.

$C_{10}H_6$ —CH=CH—CO—C_6H_5, ; —CO—NH_2

doch wurde schon früher die Unwahrscheinlichkeit einer solchen Structur auf Grund mehrfacher Erwägungen zum Ausdrucke gebracht.

Über Aufforderung des Herrn Prof. Goldschmiedt habe ich mich eingehender mit den beiden Isomeren beschäftigt und, wenn auch die Untersuchungen keineswegs als abgeschlossen

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 835 (1901).

anzusehen sind, sehe ich mich doch genöthigt, die Ergebnisse derselben zusammenzufassen, da ich wegen privater Verhältnisse das Arbeiten im Laboratorium zu unterbrechen genöthigt bin.

Was das weiße Isomere betrifft, so sprechen eine Reihe von Thatsachen dafür, dass wir es wirklich mit einem Imid zu thun haben, wie es die obige Formel zum Ausdrucke bringt. Ebenso wie mit Ammoniak tritt nämlich auch beim Schütteln des feinzerriebenen Naphthalidmethylphenylketons mit einer bei 0° gesättigten, wässerigen Methylaminlösung nach kurzer Zeit eine Reaction ein, die an dem Erstarren der Masse zu erkennen ist. Nach dreitägigem Stehen wurden aus dem Reactionsgemische nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 50procentigem Alkohol schöne weiße Nadeln (Schmelzpunkt 95 bis 100°) erhalten. Während die Substanz von Wasser nur schwer aufgenommen wird, ist sie in organischen Lösungsmitteln, wie Äthylalkohol, Methylalkohol, Benzol, schon bei Zimmertemperatur leicht löslich.

0·3859 *g* lieferten bei der Bestimmung des Methyls am Stickstoff nach Herzig und Meyer 0·2724 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{17}O_2N$
CH_3	4·52	4·76

Wir können diese Substanz als das am Stickstoff methylierte Phenacylnaphthalimidin ansprechen:

$$C_{10}H_6 \begin{cases} -CH-CH_2-CO-C_6H_5. \\ \quad \rangle N \diagdown \\ -CO \qquad CH_3 \end{cases}$$

Die Versuche, denselben Körper durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phenacylnaphthalimidin im zugeschmolzenen Rohre bei Wasserbadtemperatur zu erhalten, führten nicht zum Ziele, jedoch fand dabei, ob nun zu der methylalkoholischen

Lösung der Substanz Jodmethyl und Alkali oder nur Jodmethyl zugesetzt wurde, stets eine Umlagerung in das gelbe Isomere statt.

Das Methylphenacylnaphthalimidin ist gegen Lauge und alkoholische Salzsäure auch bei Kochhitze beständig und wandelt sich nicht in ein gelbes Isomeres um; es gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat kein Acetylproduct, sondern es scheidet sich aus der gelb bis braun gewordenen Lösung beim Eingießen in Wasser die unveränderte Substanz aus.

Das Phenacylnaphthalimidin selbst hingegen wird durch dreistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert, und durch Umkrystallisieren der durch Wasserzusatz ausgeschiedenen Substanz aus Alkohol werden schöne weiße Nadeln (Schmelzpunkt 145°) erhalten, die in organischen Lösungsmitteln gut löslich sind.

I. 0·3284 *g* wurden mit alkoholischem Kali im Einschmelzrohre bei 100° zersetzt. Nach dem Verdunsten des Alkohols und Ansäuern mit Schwefelsäure wurde die Essigsäure mit Wasserdämpfen abdestilliert. Zur Neutralisation des Destillates waren 9·1 cm^3 $^1/_{10}$-Normalkalilauge nöthig.

II. 0·2950 *g* lieferten bei 730 *mm* und 19° C. 11·4 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{17}O_3N$
C_2H_3O	11·92	12·53
N	4·27	4·08

Aus der Thatsache, dass das Phenacylnaphthalimidin ein Acetylderivat liefert, während sein am Stickstoff methyliertes Homologes gegen Essigsäureanhydrid indifferent ist, ist der Schluss gestattet, dass im ersteren der Stickstoff secundär gebunden ist, während das letztere keinen verfügbaren Wasserstoff am Stickstoff besitzt.

Die Beständigkeit des Methylphenacylnaphthalimidins gegen alkoholische Salzsäure und Lauge im Gegensatze zu dem Phenacylnaphthalimidin weist daher dem am Stickstoffe

befindlichen Wasserstoff des letzteren eine gewisse Bedeutung bei der Umlagerung in das gelbe Isomere zu. Während die Vermuthung, den weißen Körper als secundär anzusprechen, sich so bestätigt hat, dürfte der Stickstoff des gelben Isomeren tertiär sein.

Dafür spricht auch der Umstand, dass Einwirkung von salpetriger Säure weder auf die in Äther oder Eisessig gelöste, noch auf die in Wasser suspendierte Substanz stattfindet, dieselbe vielmehr unverändert bleibt. In concentrierter Schwefelsäure wurde die Substanz verschmiert.

Eine weitere Thatsache, die sich gegen die Annahme der Structur eines Amids geltend machen lässt, ist die Unmöglichkeit, die Acetylgruppe einzuführen und den Hofmann'schen Abbau mit Bromlauge vorzunehmen. In letzterem Falle wird ein Theil der Substanz unter Einfluss des Alkalis zersetzt.

Um aber ein entscheidendes Urtheil über die Constitution zu fällen, reichen die Versuche keineswegs aus. Ein Versuch, die Umlagerung des Phenacylnaphthalimidins in sein gelbes Isomere durch die Annahme einer Erweiterung des vorhandenen sechsgliederigen Ringes zu einem siebengliederigen zu erklären, würde mit der Thatsache, dass die reine Substanz beim Kochen mit zehnprocentigem Alkali Acetophenon abspaltet, in Widerspruch stehen. Nicht ganz von der Hand zu weisen ist vielleicht die Annahme, dass das gelbe Isomere sich zu dem Phenacylnaphthalimidin verhält wie ein Lactam zu dem Lactim und dass also der Übergang in einem Platzwechsel des am Stickstoffe befindlichen Wasserstoffatoms besteht; doch soll diese Möglichkeit nur mit der allergrößten Reserve ausgesprochen werden:

$$\mathrm{C_{10}H_6}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CH-CH_2-CO-C_6H_5}\\ \quad\rangle\mathrm{NH}\\ \mathrm{CO}\end{array}\right. \rightarrow \mathrm{C_{10}H_6}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CH-CH_2-CO-C_6H_5}.\\ \quad\rangle\mathrm{N}\\ \mathrm{C}\\ |\\ \mathrm{OH}\end{array}\right.$$

Damit wäre vereinbar, dass sich die Substanz nicht acetylieren lässt; denn wie z. B. Kudernatsch[1] bei seinem Dioxy-

[1] Monatshefte für Chemie, *18*, 620 (1897).

pyridin oder Diamant[1] beim Trioxychinolin constatiert hat, bleibt beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid die α-Hydroxylgruppe intact, und in Übereinstimmung hiemit konnten La Coste und Fr. Valeur[2] mit Acetylchlorid auch nur ein Monoacetyl-α-Dioxychinolin darstellen.

Einwirkung von Methyl-*n*-butylketon auf Naphthalaldehydsäure.

Analog dem Phenacylnaphthalimidin habe ich durch Einwirkung von concentriertem, wässerigen Ammoniak auf Naphthaliddimethylketon ein Acetonylnaphtalimidin erhalten, dessen alkoholische Lösung sich zwar bei Kochhitze auf Zusatz von Alkalien oder Säuren gelb färbt, ohne dass jedoch ein Umlagerungsprodct isoliert werden konnte. Die aus der Lösung nach Eindunsten derselben krystallisierende Substanz zeigt nach mehrmaligem Umkrystallisieren wieder den ursprünglichen Schmelzpunkt. Da es von Interesse ist, die Einwirkung von Ammoniak auf Condensationsproducte der Naphthalaldehydsäure mit anderen Ketonen zu studieren, habe ich zunächst die Säure mit Methyl-*n*-butylketon in Reaction gebracht und lasse nun die Beschreibung des so erhaltenen Naphtalidmethylbutylketons folgen. Die weitere Untersuchung dieses neuen Condensationsproductes ist mir leider nicht mehr möglich.

5 *g* Säure wurden mit 500 *g* Wasser und 20 cm^3 zehnprocentiger Natronlauge in Lösung gebracht und nach Zusatz von 3 *g* Keton 36 Stunden auf 40 bis 45° erwärmt. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit entsteht zunächst eine milchige Emulsion, worauf sich eine bald erstarrende, braune Schmiere abscheidet. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren derselben aus verdünntem Alkohol werden weiße Nadeln (Schmelzpunkt 75°) erhalten. Letztere werden von Methylalkohol, Äthylalkohol, Eisessig und Benzol schon in der Kälte leicht, von Wasser aber auch beim Erwärmen nur schwer aufgenommen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 770 (1895).

[2] Ber., *20*, 1822 (1887).

0·2013 *g* lieferten 0·5617 *g* Kohlendioxyd und 0·1180 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_3$
C..........	76·10	76·59
H	6·51	6·36

Das Naphthalidmethylnormalbutylketon ist in Laugen, selbst beim Erwärmen, wobei Methylbutylketon abgespalten wird, nur langsam löslich und zeigt dementsprechend bei der Titration auffallende Neutralisationsverzögerungen.

I. 0·2625 *g* wurden in 40 cm^3 Äthylalkohol gelöst und bei Zimmertemperatur titriert. Gebraucht wurden 9·2 cm^3 $^1/_{10}$-Normalkalilauge (= 0·05152 *g* KOH).

II. 0·1452 *g* wurden in 20 cm^3 Methylalkohol gelöst und bei Zimmertemperatur titriert. Gebraucht wurden 4·9 cm^3 $^1/_{10}$-Normalkalilauge (= 0·02744 *g* KOH).

III. 0·1803 *g* wurden in einer Mischung von 20 cm^3 Methylalkohol und 20 cm^3 Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur titriert. Gebraucht wurden 6·2 cm^3 $^1/_{10}$-Normalkalilauge (= 0·03472 *g* KOH).

	Gefunden			Berechnet für $C_{18}H_{18}O_3$
	I.	II.	III.	
Moleculargewicht	285	296	290	282

In allen drei Fällen machte sich gleich anfangs eine mehrere Secunden dauernde Verzögerung der Entfärbung (als Indicator diente Phenolphtaleïn) bemerkbar. Gegen Schluss der Reaction hielt die Rothfärbung einige Minuten an. Die neutralisierte Lösung hat eine kaum merkliche gelbe Färbung.

XVIII. SITZUNG VOM 10. JULI 1902

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 110, Abth. I, Heft VIII bis X (October bis December 1901); Abth. II b, Heft X (December 1901).

Der Vorsitzende, Prof. E. Suess, macht Mittheilung von dem Verluste, welchen die kaiserl. Akademie durch das am 10. Juli l. J. in Innsbruck erfolgte Ableben des wirklichen Mitgliedes der philos.-histor. Classe, Hofrathes Dr. Julius Ficker Ritter von Feldhaus, emerit. Professors der Geschichte, erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Dr. Heinrich Josef in Wien spricht den Dank für die ihm bewilligte Subvention für entwicklungsgeschichtliche Untersuchungen aus.

Hofrath Dr. J. M. Eder in Wien übersendet eine Abhandlung mit dem Titel: »System der Sensitometrie photographischer Platten« (IV. Abhandlung).

Das w. M. Hofrath Zd. H. Skraup in Graz übersendet zwei im chemischen Institute in Graz durchgeführte Untersuchungen:

I. »Über einen abnormalen Verlauf der Michael'schen Condensation«, von Dr. Josef Svoboda.

II. »Über Methylglucoside des Milchzuckers«, von phil. cand. Rudolf Ditmar.

Das w. M. Hofrath Zd. H. Skraup in Graz übersendet ferner »Laboratoriumsnotizen« für die Sitzungsberichte,

welche die Beschreibung 1. einer sehr vereinfachten Vorlage für Vacuumdestillationen und 2. eines Eisenkernes für Glaser'sche Verbrennungsöfen enthalten.

Das w. M. Prof. Guido Goldschmiedt übersendet drei Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag, und zwar:

I. »Zur Kenntnis des Idryls (Fluoranthen) und der Fluorenoncarbonsäure (1)«, von Guido Goldschmiedt.
II. »Über die Umwandlung von Hydrazonen in Oxime«, von Dr. Hugo Ludwig Fulda.
III. »Über Condensation von Fluoren mit Benzoylchlorid«, von Dr. M. Fortner.

Das c. M. Prof. R. Hoernes in Graz übersendet eine Abhandlung mit dem Titel: »*Chondrodonta (Ostrea) Joannae* Choffat in den Schiosischichten von Görz, Istrien, Dalmatien und der Hercegovina«.

Das c. M. Hofrath A. Bauer übersendet eine Arbeit von Dr. Julius Zellner aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz, betitelt: »Über das fette Öl von *Sambucus racemosa*«.

Hofrath Bauer übersendet ferner eine im Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien ausgeführte Arbeit: »Über die Alkylierung des Anthragallols«, von Friedrich Böck.

Endlich übersendet Hofrath Bauer eine im Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien ausgeführte Arbeit von Hugo Hermann, betitelt: »Zur Kenntnis des Lariciresinols«.

Hofrath Bauer in Wien übersendet ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Beschreibung der Darstellung eines Körpers, welcher ausgezeichnete katalysierende Eigenschaften besitzt«.

Das w. M. Prof. Franz Exner legt folgende Abhandlungen vor:

I. »Messungen der Elektricitätszerstreuung in freier Luft«, von J. Elster und H. Geitel.
II. »Über die magnetischen Wirkungen einer rotierenden elektrisierten Kugel«, von A. Szarvassi.
III. »Über die Gleichung der Sättigungscurve und die durch dieselbe bestimmte maximale Arbeit«, von P. Ritter.
IV. »Über das Wärmeleitungsvermögen des Kesselsteins und anderer die Kesselflächen verunreinigenden Materialien«, von Ing. W. Ernst.
V. »Über longitudinale Schwingungen von Stäben, welche aus parallel zur Längsaxe zusammengesetzten Stäben bestehen«, von O. Waldstein.
VI. »Über colloidale Metalle«, von F. Ehrenhaft.

Das w. M. Hofrath Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit »Über die Einwirkung von Wasser auf das Pentamethylenbromid«, von Dr. A. Hochstetter.

Ferner überreicht Hofrath Lieben eine Arbeit aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium: »Über die Nitrosierung des Phloroglucinmonomethyläthers« von J. Pollak und G. Gans.

Das w. M. Hofrath J. Wiesner überreicht eine Abhandlung betitelt: »Studien über den Einfluss der Schwerkraft auf die Richtung der Planzenorgane«.

Das w. M. Prof. K. Grobben legt eine Abhandlung von Dr. Franz Werner in Wien vor, welche den Titel führt: »Die Reptilien- und Amphibienfauna von Kleinasien«.

Das w. M. Hofrath E. Weiß überreicht eine Abhandlung von Hofrath G. v. Niessl in Brünn mit dem Titel: »Bahnbestimmung der großen Feuerkugel vom 3. October 1901«.

Prof. Dr. Rudolf Wegscheider überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. IX. Abhandlung: Über die Veresterung von Sulfosäuren und Sulfocarbonsäuren«, von Rud. Wegscheider und Margarethe Furcht.

Dr. Karl Toldt jun. legt eine Abhandlung vor, betitelt »Entwickelung und Structur des menschlichen Jochbeines«.

Custos Dr. L. v. Lorenz legt eine von ihm gemeinsam mit C. E. Hellmayr durchgeführte Bearbeitung von zwei Collectionen südarabischer Vögel vor.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Erményi, Phil. Dr.: Dr. Josef Petzval's Leben und wissenschaftliche Verdienste. Mit 7 Bildern. Halle, 1902. 8°.

Kölliker, A.: Über die oberflächlichen Nervenkerne im Marke der Vögel und Reptilien. Leipzig, 1902. 8°.

Reichs-Marineamt in Berlin: Bestimmung der Intensität der Schwerkraft auf zwanzig Stationen an der westafrikanischen Küste von Rio del Rey (Kamerun-Gebiet) bis Capstadt, ausgeführt von M. Loesch. Berlin, 1902. 4°.

Über einen abnormalen Verlauf der Michaël-schen Condensation

von

Dr. Josef Svoboda.

Aus dem chemischen Institute der Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1902.)

Die Arbeiten von Claisen,[1] Komnenos,[2] Michaël[3] und Auwers[4] haben gezeigt, dass der Natriummalonsäureester und seine Alkylsubstitutionsproducte sich an die Ester ein- und zweibasischer ungesättigter Säuren sehr glatt anlagern, und zwar in der Weise, dass das positive Na-Atom an das mit dem negativen Carboxyl verbundene Kohlenstoffatom sich begibt oder, wo zwei solche vorliegen, an das, welches das negativere ist. Durch Verseifung gehen diese durch Addition entstandenen Ester in der Regel unter CO_2-Abspaltung, die in dem Malonsäurereste erfolgt, in die zugehörigen, um eine Carboxylgruppe ärmeren Säuren über. Nachdem durch die Condensation des Natriummalonsäureesters mit dem Citraconsäureester und nachherige Verseifung des entstandenen Productes (Auwers[5]) die β-Methyltricarballylsäure entsteht, sollte nach denselben Gesetzmäßigkeiten aus dem Citraconsäureester und Natriummethylmalonsäureester die Säure

---

[1] Berl. Ber., *14*, 348.

[2] Ann. Chem., *218*, 146 und 158 bis 161.

[3] Journal für prakt. Chemie (2), *35*, 143 und 349.

[4] Berl. Ber., *24*, I, 307.

[5] Berl. Ber., *24*, 2887.

```
  CH3    COOH
     \  /
      C
     / \
  H2C   CH.COOH
   |     |
  COOH  CH3
```

darstellbar sein, nach dem Schema:

```
                                          CH3    COOH
                        COOH                \   /     / COOH
CH3.C.COOH               |                   C ---- C — CH3
     ||          +   C.Na.CH3     =          |         \ COO H
   CH.COOH               |                  CHNa
                        COOH                 |
                                            COOH
```

Diese Säure sollte zum Vergleich mit einer isomeren aus der Cincholoiponsäure, beziehungsweise ihrem Methyljodidmethylester durch Spaltung mit Kali entstehenden Säure dargestellt werden, und zwar zur Vervollständigung der von Skraup[1] unternommenen Beweisführung der Constitution der Cincholoiponsäure, beziehungsweise des Cinchonins und Chinins. Nach den dort dargelegten Betrachtungen können dem Spaltungsproducte der Cincholoiponsäure zwei verschiedene Formeln zugeschrieben werden, nämlich:

```
         a)
        COOH                         b)
         |                      CH3   COOH
        CH2                        \  /
         |          oder            C
        CH                         / \
       /  \                     H2C   CH.COOH
   H2C     CH.COOH               |     |
    |       |                   COOH  CH3
   COOH    CH3
```

Skraup hat an der citierten Stelle schon mitgetheilt, dass es ihm gelungen ist, durch Condensation von Methylglutaconsäureester und Malonester eine Säure $C_8H_{12}O_6$ zu erhalten, welche in allen ihren Eigenschaften mit der aus Cincholoipon-

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 880.

säure erhaltenen vollständig übereinstimmt, womit für letztere die Formel *a* im allgemeinen erwiesen erscheint.

Nachdem aber bei so compliciert zusammengesetzten Verbindungen isomere Verbindungen häufig äußerst wenig abweichen, sind trotzdem Zweifel doch nicht ganz auszuschließen, und es schien erwünscht, auch die Säure *b*, die bisher nicht bekannt geworden ist, in ihren Eigenschaften näher kennen zu lernen. Denn weichen diese von der isomeren Substanz aus Cincholoiponsäure merklich ab, dann liegt kein weiterer Grund vor, den von Skraup gezogenen Schluss weiter zu beargwöhnen.[1]

Skraup hat die Säure, welche die Formel *b* haben sollte, in der eingangs erwähnten Weise durch Condensation der beiden Ester im kleinen Maßstabe schon dargestellt. Die von ihm angegebenen Eigenschaften stimmen mit den von mir gefundenen so wenig überein, dass eine Identität bestimmt ausgeschlossen ist, und da, wie ich vorausschicken will, die Reaction bei meinen Versuchen in einer ganz unerwarteten anderen Richtung verlief, muss es unentschieden bleiben, ob die von Skraup erhaltene gut krystallisierende Säure die gesuchte Verbindung war oder nicht.

Die Condensation von Citraconsäureester mit Methylmalonester wurde in der gewöhnlichen Weise durchgeführt und als Condensationsproduct ein farbloses, bei 15 *mm* Druck und 198 bis 200° übergehendes Öl erhalten. Die Analyse dieses Körpers ergab jedoch Zahlen, welche zu der Zusammensetzung des durch glatte Condensation entstehenden Esters nicht gut stimmten, vor allem einen auffallend kleinen Äthoxylgehalt, sowie einen Mindergehalt am Wasserstoff. Die darauf erfolgte Verseifung des Condensationsproductes führte zu einer Säure, deren Krystallisation nicht gelang, die aber im Wege des krystallisierenden Brucinsalzes gereinigt werden konnte. Die Analyse der sirupösen Säure, sowie deren Salze gaben Zahlen, die nur unter Annahme der Formel $C_7H_{10}O_3$ zu

[1] Nebenbei bemerkt, ist inzwischen von Skraup und Piccoli durch Untersuchung des Jodmethylates der Methylapophyllensäure auf einem ganz anderen Gebiete weitere Sicherheit erbracht worden.

deuten waren, welche also von jener der erwarteten Verbindung $C_8H_{12}O_6$ wesentlich abweichen.

Nachdem dennoch nicht nur Kohlendioxyd, sondern auch Wasser ausgetreten sein musste, lag es nahe, einen Ringschluss zu vermuthen, der durch Wasseraustritt mit Hilfe einer Carboxylgruppe erfolgt war, und gelang es dann auch, endlich die Verhältnisse folgendermaßen klar zu stellen.

Schon der durch Condensation erhaltene Ester ist nicht die erwartete Verbindung, sondern ist aus dieser unter Abspaltung von Alkohol entstanden, also ein Tricarbonsäureester. Dass hiebei eine Ketoverbindung entstanden ist, macht die Thatsache wahrscheinlich, dass der Ester mit Phenylhydrazin leicht reagiert. Leider konnte die Phenylhydrazinverbindung nicht in analysenfähige Form gebracht werden.

Die Säure, die durch Verseifung des Esters entsteht, bildet sich wieder durch tiefer gehenden Eingriff, nämlich unter Abspaltung von zwei Molecülen Kohlendioxyd. Bei ihr konnte die Ketonnatur mit Sicherheit nachgewiesen werden, da ihr Ester ein gut krystallisierendes Oxim gab. Der Ester reagiert auch mit Phenylhydrazin, die Hydrazinverbindung ist aber kein einfaches Hydrazon, sondern durch weitere Alkoholabspaltung gebildet, also eine pyrazolonartige Verbindung.

Es muss unentschieden bleiben, wann das Akoholmolekel von dem höchstwahrscheinlich in erster Phase entstandenen Tetracarbonsäureester sich abspaltet, ob gleich bei der Condensation oder erst bei der Vacuumdestillation. An dieser Alkoholabspaltung unter gleichzeitiger CO-Gruppebildung betheiligt sich wahrscheinlich die Methylgruppe des Methylmalonsäureesters mit einer $COOC_2H_5$-Gruppe, weil die ganz analoge Condensation des Citraconsäureesters mit dem Natriummalonsäureester nach Auwers[1] sonst ganz normal verläuft und das normale Reactionsproduct liefert. Weil die Voraussetzung wohl gerechtfertigt ist, dass auch in diesem Falle die Addition nach dem Michaël'schen »positiv-negativen« Satze, der sich bis jetzt immer bewährt hat, stattfindet, wäre noch zu entscheiden, mit welcher $COOC_2H_5$-Gruppe des durch einfache Addition nach

[1] Berl. Ber., *24*, 2887.

dem Michaël'schen Satze in erster Linie wahrscheinlich entstandenen Körpers die Methylgruppe des Methylmalonsäurerestes reagieren könnte. Von allen möglichen Fällen ist hier die Bildung eines Pentamethylenringes nach der Baeyerischen Spannungstheorie[1] die wahrscheinlichste, so dass dic Reaction vielleicht durch dieses Schema ausgedrückt werden könnte:

```
COOC2H5                              CO
|  /CH3     /COOC2H5                /  \
C ——— C — COOC2H5                CH2    CH2
|           \                      |      |  /COOC2H5      + C2H5OH
|            CH2 H        =        C ——— C <
CH2                               / \        \COOC2H5
|                              CH3   COOC2H5
CO OC2H5
```

Nach dem könnten für die durch Verseifung dieses Esters unter $2CO_2$-Abspaltung entstandene Säure folgende zwei Formeln in Betracht kommen:

```
        CO                                  CO
       /  \                                /  \
    CH2    CH2                         H2C     CH2
     |      |  / H          oder         |      |
     C ——— C <                           C ——— CH2
    / \        \ COOH                   / \
   H   CH3                          COOH   CH3
```

Die entstandene Säure wäre demnach eine Methylketopentamethylencarbonsäure.

Diese abnormale Reaction erinnert an die von Auwers[2] durchgeführte Condensation des Natriummalonsäureesters mit dem Aconitsäureester, bei welcher er als Hauptproduct der nachherigen Verseifung eine symmetrische Ketopentamethylendicarbonsäure erhielt, also eine Verbindung, die aus dem durch Addition entstandenen Ester ebenfalls unter C_2H_5OH-, respective H_2O- und $2CO_2$-Abspaltung sich bildet. Doch hat Auwers die erwartete Butantetracarbonsäure isolieren können, und der Ringschluss war bei seinen Versuchen nicht der ausschließliche Verlauf wie bei meinen.

---

[1] Berl. Ber., *18*, 2278; *23*, 1275.

[2] Berl. Ber., *26*, 365.

Die Säure $C_7H_{10}O_3$, für welche die Constitution einer Methyl-Ketopentamethylen-Carbonsäure zum mindesten sehr wahrscheinlich ist, scheint in zwei Modificationen zu entstehen, die sich freilich nur in geringer Art unterscheiden.

Hiefür sprechen folgende Thatsachen. Wird nach dem Verseifen des durch Condensation und Vacuumdestillation erhaltenen Esters mit Äther wiederholt ausgeschüttelt, so zeigt sich, dass ein Theil der Säure ziemlich leicht, der andere, ungefähr gleich große, aber dann nur mehr sehr schwer in Äther übergeht. Die »ätherlösliche« sowohl, als auch die »ätherunlösliche« geben gut krystallisierte Brucinsalze, die in Ansehen und im Schmelzpunkte, sowie in der Krystallisationsfähigkeit verschieden sind. Das der ersten bildet Krystalldrusen, die bei 143° schmelzen, das der wasserlöslichen vereinzelte Nadeln, die bei 118° schmelzen. Die aus den beiden Salzen isolierten Säuren zeigten aber weder für sich, noch in ihren Derivaten, Silbersalz, Ester, Oxim, sonst irgendwelche Differenz. Nur ein Umstand könnte möglicherweise weiter noch für die Verschiedenheit sprechen.

Die aus dem Brucinsalze abgeschiedene »wasserlösliche« Säure erwies sich als optisch inactiv, während die »ätherlösliche« deutlich activ war.

Die Activität wurde bei wässerigen Lösungen beobachtet, wie sie durch Zersetzung des Brucinsalzes mit überschüssiger Schwefelsäure, Ausschütteln mit Äther und Verdampfen des letzteren erhalten worden waren. In einem Falle war $[\alpha]_D = +36 \cdot 66$, in einem anderen Falle $= +18 \cdot 73$. Die Activität verschwand, als die Säure im Vacuum überdestilliert worden war.

In dem Kölbchen hinterblieb ein sehr geringer Rückstand, der mit Kaliummercurijodid geprüft, eine deutliche braune Fällung gab, also auf eine Verunreinigung mit Brucin schließen lässt. Diese ist aber so gering, dass kaum anzunehmen ist, sie könnte das verhältnismäßig beträchtliche Drehungsvermögen allein bedingen. Überdies drehen Brucin und dessen Salze links, während die beobachtete Drehung nach rechts gieng. Es ist daher vollständig berechtigt, anzunehmen, dass eine optisch active Säure vorliegt. Allerdings ist es ungewöhnlich,

dass diese die Activität schon durch Destillation bei 128° gänzlich verlieren sollte.

Das aus der wasserlöslichen Säure krystallisiert erhaltene Brucinsalz könnte der racemischen Säure entsprechen.

Unter diesen Annahmen wären auch die beiden Säuren, die den beiden Brucinsalzen entstammten und schließlich durch Vacuumdestillation gereinigt wurden, als gleich anzusehen; die ursprünglich active Substanz ist durch die Destillation inactiv geworden.

Experimenteller Theil.

Darstellung des Citraconsäurediäthylesters.

Das nach Wilm[1] dargestellte Citraconsäureanhydrid wurde nach der Fischer'schen Methode mittels Alkohol und concentrierter Schwefelsäure esterificiert. Sein Siedepunkt 226° stimmt mit der Angabe von Perkin[2] für den Fall, dass der Quecksilberfaden des Thermometers sich nicht völlig im Dampfe der siedenden Flüssigkeit befindet, was auch hier der Fall war, überein. Die Ausbeute an Ester betrug fast 80% der Theorie.

Darstellung des Methylmalonsäurediäthylesters.

23 *g* Natrium wurden in die 30fache Menge frisch über Natrium destillierten Toluols eingetragen und am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis das Natrium geschmolzen war. Als nun der Kolben mit einem Kautschukstoppel zugestopft und kräftig geschüttelt wurde, vertheilte sich das erkaltende Natrium in feine Körnchen.

Nach dem Erkalten wurde dem im Toluol fein suspendierten Natrium 100 *g* frisch überdestillierten Malonsäureesters zugefügt. Es trat Erwärmung ein, das Natrium gieng in Lösung und es schied sich gleichzeitig die Natriumverbindung des Malonesters ab. Nach dem Erkalten wurde tropfenweise 170 *g* Jodmethyl zugegeben und nach dem Schlusse der Reaction der Methylmalonsäureester in der üblichen Weise isoliert.

[1] Liebig's Annalen, *141*, 28.

[2] Berl. Ber., *14*, 2542.

Dieser geht bei 196° über. Die Ausbeute betrug fast 76% der Theorie, wenn die Trennung vom Toluol mit einem hohen Linnemann'schen Aufsatze erfolgte.

Condensation.

23 *g* Natrium wurden in die zehnfache Menge absoluten Alkohols portionweise eingetragen und der mit Rückflusskühler versehene Kolben anfangs mit Wasser gekühlt, später im Wasserbade erwärmt, um das Natrium in Lösung zu bringen. Der alkoholischen Natriumalkoholatlösung wurden 174 *g* Methylmalonsäureester und dann 186 *g* Citraconsäureester zugefügt, wobei Erwärmung des Gemisches eintrat, worauf der Kolben noch 8 Stunden im lebhaft siedenden Wasserbade am Rückflusskühler, der ein Chlorcalciumrohr trug, erwärmt wurde. Von der breiartigen gelbbraunen Masse, die sich dabei gebildet hat, wurde der Alkohol möglichst abdestilliert, die Masse in wenig Wasser gegossen, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaction angesäuert und mit Äther ausgezogen, dieser mit Wasser gewaschen und mit geglühtem Glaubersalz getrocknet. Nachdem der Äther abdestilliert wurde, ist zur fractionierten Vacuumdestillation geschritten worden, um das Condensationsproduct aus dem Gemische zu isolieren. Es ist vortheilhaft, sich bei der Destillation eines Claisen'schen Kolbens zu bedienen, weil der Ester heftig stoßt.

Eine kleinere, wegen Orientierung bei 30 *mm* Druck fractionierte Menge Esters gab folgende Fractionen:

1. Fraction bis 130° beträgt 11 *g*.
2. » 130 bis 160° beträgt 13 *g*.
3. » 160 » 170° » 3 *g*.
4. » 170 » 180°. » 2·5 *g*.
5. » 180 » 190° » 5 *g*.
6. » 190 » 210° » 6 *g*.
7. » 210 » 218° (bei 216° geht die Hauptmenge über und die Temperatur bleibt constant) beträgt 16 *g*.
8. Fraction 218 bis 225° beträgt 10 *g* (von 216° steigt das Thermometer hinauf bis 223°, wo schon Zersetzung eintritt).

Die Orientierungsanalysen der drei letzten Fractionen ergaben folgende Resultate:

I. 0·3140 *g* der Fraction 190 bis 210° gaben 0·6605 *g* CO_2 und 0·2155 *g* H_2O.
II. 0·2578 *g* der Fraction 210 bis 218° gaben 0·5340 *g* CO_2 und 0·1680 *g* H_2O.
III. 0·2138 *g* der Fraction 218 bis 225° gaben 0·4370 *g* CO_2 und 0·1345 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{17}H_{28}O_8$
	Fraction 190 bis 210	Fraction 210 bis 218	Fraction 218 bis 225	
C	57·38	56·50	55·76	56·67
H	7·68	7·29	7·04	7·77

Äthoxylbestimmung:

I. 0·1655 *g* der Fraction 190 bis 210° gaben 0·3295 *g* AgJ.
0·2420 *g* der Fraction 190 bis 210° gaben 0·4810 *g* AgJ.
II. 0·1260 *g* der Fraction 210 bis 218° gaben 0·2690 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_8O_4(C_2H_5O)_4$
	Fraction 190 bis 210		Fraction 210 bis 218	
C_2H_5O	38·19	38·09	41·01	50

Diese Zahlen machten es sehr unwahrscheinlich, dass der durch Vacuumdestillation isolierte Ester die erwartete Formel habe. Auffallend ist besonders die große Differenz im Äthoxylgehalte, sowie der bei allen drei Fractionen zu klein gefundene Wasserstoffgehalt gegen die theoretische Zusammensetzung des durch einfache Condensation möglichen Esters.

Bei einer zweiten, mit einer größeren Menge rohen Esters durchgeführten Vacuumdestillation wurde ein zwischen 198 bis 201° und bei 15 *mm* Druck constant übergehender Ester als Hauptfraction isoliert, der jedenfalls mit der zwischen 210 bis 218° bei 30 *mm* Druck übergehenden Fraction identisch ist und mit ihr auch in der Zusammensetzung ziemlich übereinstimmt.

Die über 201 bis 210°, wo schon eine starke Zersetzung eintritt, die das Sinken des Manometers bewirkt, übergehende Flüssigkeitsmenge ist sehr klein, dagegen beträgt der schwarze sirupartige Rückstand bei der Vacuumdestillation etwa 20% der zur Fractionierung genommenen Menge rohen Esters.

Ein Theil der schon erwähnten Hauptfraction 198 bis 201° wurde nochmals bei 15 *mm* Druck fractioniert, wobei fast die ganze Menge Esters innerhalb zweier Grade, und zwar 198 bis 200° übergegangen ist. Diese Fraction ist ein farbloses, fast geruchloses, bitter schmeckendes Öl.

0·2375 *g* Ester gaben 0·4965 *g* CO_2 und 0·1560 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{15}H_{22}O_7$	Gefunden
C	57·32	57·02
H	7·00	7·35

I. 0·1665 *g* Ester gaben bei der Äthoxylbestimmung 0·3565 *g* AgJ.
II. 0·1460 *g* Ester gaben 0·3230 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_7O_4(OC_2H_5)_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
OC_2H_5	42·99	41·13	42·49

Die Analysenzahlen beider Darstellungen stimmen recht gut auf den Ester einer Säure, die aus dem durch glatte Condensation möglichen Ester durch Abspaltung von Äthoxyl möglich ist und die eine cyclische Ketoverbindung sein könnte.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Für das Vorhandensein der CO-Gruppe in dem oben analysierten Ester dürfte folgender Versuch sprechen: 5 *g* Ester und 2 *g* frisch destilliertes Phenylhydrazin wurden in einem Rohre gemischt und dieses sodann zugeschmolzen. Schon nach kurzer Zeit und in der Kälte war die Abscheidung von Wassertropfen wahrzunehmen. Über Nacht war dann der Inhalt des kleinen Bombenrohres ganz milchig trüb geworden. Beim Erwärmen im Wasserbade sammelte sich die ausgeschiedene Wassermenge oben auf der dickflüssig gewordenen Masse als eine deutliche Schichte. Das Gemisch bleibt jedoch stets dickflüssig, auch nach zehnstündigem Erhitzen im Wasserbade und darauf fortgesetztem zehnstündigen Erhitzen auf 150 bis 160° im Ölbade. Auch alle Versuche, aus der dickflüssigen

rothen Masse das Reactionsproduct krystallisiert oder doch in analysierbarem Zustande zu erhalten, blieben erfolglos. Die beobachtete Wasserabspaltung dürfte aber qualitativ einigen Wert haben.

Verseifung des Esters.

Eine bestimmte Menge Ester wurde mit der 20fachen Menge normaler Salzsäure in einem Rundkolben am Rückflusskühler gekocht, wobei der Ester nach etwa 2 Stunden vollständig in Lösung gieng. Schon ehe noch die Flüssigkeit ins Sieden gerathen ist, war Gasentwickelung eingetreten, und später trat in einem mit dem Kühler verbundenen und mit Barytwasser gefüllten U-Rohre ein starker Niederschlag von Carbonat auf.

Zur Orientierung, ob mit der erfolgten Lösung des Esters binnen 2 Stunden auch seine Verseifung vollständig ist, wurde folgender Versuch angestellt:

Der Kolben, in dem mit einer neuen Menge Esters die Verseifung unternommen wurde, war mit einem absteigenden Kühler verbunden, und wurde das Destillat zeitweise auf Alkohol geprüft. Die übergehende Flüssigkeit wurde durch Zutropfen aus einem Tropftrichter stets ersetzt.

Erst im Laufe der zehnten Stunde trat die Jodoformreaction in der übergehenden Flüssigkeit nicht mehr ein, was darauf hinwies, dass erst nun die Alkoholabspaltung aufgehört hat.

Es schien infolge dessen sicherer, die Flüssigkeit 10 Stunden zu kochen, um vollständige Verseifung zu erzielen. Der Sicherheit halber wurde noch folgender Versuch ausgeführt: Die nach zehnstündigem Kochen rasch eingedampfte Flüssigkeit hinterließ nach dem Vertreiben der Salzsäure einen gelben Sirup, von dem eine kleinere Menge in Wasser gelöst und mit einer Baryumhydroxydlösung, deren 10 cm^3 genau 10·3 cm^3 der $^1/_{10}$ normalen Schwefelsäure entsprachen, titriert wurde. Nach der genauen Zugabe von 19·9 cm^3 Baryumhydroxydlösung, die zur Neutralisation nöthig waren, hat man noch einen Überschuss von 20 cm^3 derselben Lösung zugefügt und das Gemisch eine Stunde am Wasserbade gekocht. Zum Zurücktitrieren

wurden 20·65 cm^3 $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäurelösung verbraucht, also die dem Barytüberschusse äquivalente Menge; ein Beweis, dass die Verseifung schon durch Kochen mit verdünnter Salzsäure vollständig geworden war.

Der durch Verseifung des Condensationsproductes erhaltene Sirup krystallisierte nicht. Auch der Versuch, das gelbe Öl durch Lösen in Wasser und fractioniertes Ausäthern zur Krystallisation zu bringen, blieb erfolglos. Die eingedampften ätherischen Auszüge, sowie die wässerige Lösung hinterließen stets nicht krystallisierende, dicke ölige Massen.

Hiebei war aber auffallend, dass der zwölfte, beim fractionierten Ausäthern erhaltene ätherische Auszug eingedampft fast keinen Rückstand hinterließ, während die wässerige Lösung fast noch so viel Säure enthielt, als durch Ausäthern im ganzen gewonnen wurde.

Auf Grund dieser Thatsache entstand die Vermuthung, dass möglicherweise zwei, durch ihre verschiedene Löslichkeit in Äther sich unterscheidende isomere Säuren vorhanden seien, die sich durch ihre optische Activität unterscheiden könnten.

Da die Metallsalze der zwei Säuren ebenso wenig wie die freien Säuren Tendenz zum Krystallisieren hatten, wurden Versuche angestellt, mit optisch activen Basen krystallisierte Salze zu erhalten. Zu diesen Proben wurden Strychnin und Brucin genommen, die aus ihren Salzlösungen durch Ammoniak frisch ausgefällt und durch Auswaschen mit destilliertem Wasser rein erhalten wurden. Sowohl die Säure aus dem ätherischen Auszuge, als auch die aus den wässerigen Rückständen wurde in wenig Wasser gelöst und mit Strychnin, beziehlich mit Brucin bis zum Eintritte neutraler Reaction gekocht, von der überschüssigen Base abfiltriert und eingedampft. Erst aus den ziemlich eingeengten, fast sirupdicken Lösungen krystallisierte das Brucinsalz in beiden Fällen ganz gut, nämlich sowohl das Brucinsalz der in die ätherischen Auszüge übergegangenen, als auch der in Wasser gelöst gebliebenen Säure.

Das Brucinsalz aus den ätherischen Auszügen schmolz nach öfterem Umkrystallisieren bei 143, das aus der wässerigen Lösung bei 118° und die Salze unterscheiden sich auch im Ansehen.

Eigenthümliche Schwierigkeiten bot die Darstellung von Strychninsalzen.

Die mit Äther ausgeschüttelte wässerige Lösung, mit Strychnin in der Hitze neutralisiert, gab stark concentriert Krystalle, die aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisierten und constant bei 227° schmolzen. Wie die Analyse zeigte, haben diese eine Zusammensetzung, die von der des Strychnins, das bei 270° schmilzt, kaum abweicht. Noch merkwürdiger war aber das Verhalten der in Äther übergegangenen Säure.

Diese kochend mit Strychnin bis zur Neutralisation behandelt, schied während dem Eindampfen eine nicht unbedeutende Menge von Krystallen ab, welche in Wasser fast unlöslich waren, sich aber aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren ließen und sodann bei 271° schmolzen, also bei derselben Temperatur wie Strychnin.

Die Salzlösung, aus der sich das Strychnin ausgeschieden hatte, reagierte deutlich sauer. Es ist infolgedessen anzunehmen, dass beim Eindampfen der wässerigen Lösung des Strychninsalzes durch Hydrolyse sich in ein saures Strychninsalz und Strychnin spaltet.

Es wurde versucht, das neutrale Strychninsalz auf eine andere Art zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde die von den als Strychnin gefundenen Krystallen abgesaugte und sauer reagierende Flüssigkeit mit Alkohol gemischt, wiederum mit Strychnin kochend neutralisiert, abfiltriert und bis zur beginnenden Trübung mit Äther versetzt. Nach mehrstündigem Stehen hatten sich Krystalle ausgeschieden, die zum Unterschiede von den früher erhaltenen leicht in Wasser löslich waren und aus deren Lösung, die neutral reagierte, sich nach Zugabe von Ammoniak die Base in Form eines weißen Niederschlages ausschied. Der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol sich nicht mehr ändernde Schmelzpunkt beträgt 226°. Die etwas eingedampfte und mit Äther wieder versetzte Mutterlauge scheidet zwar Krystalle ab, die aber wieder in Wasser unlöslich, wohl aber in Alkohol löslich sind und, bei 100° getrocknet, den Schmelzpunkt 270° besitzen.

Es lag also merkwürdigerweise wiederum Strychnin vor. Die spärliche Menge der bei 226° schmelzenden und in Wasser

löslichen Krystalle, die denselben Schmelzpunkt haben wie die aus der wasserlöslichen Säure erhaltene Substanz, tritt vielleicht nur infolge der unvollkommenen Trennung auf, die man durch Ausschütteln mit Äther erzielen konnte, wobei voraussichtlich der ätherlöslichen Säure noch etwas von der wasserlöslichen beigemischt ist.

Ätherlösliche Säure.

Darstellung des Brucinsalzes.

50 *g* Ester wurden mit der zwanzigfachen Menge normaler Schwefelsäure, die wegen leichterer Entfernung statt der früher angewandten Salzsäure genommen wurde, 10 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit zwei- bis dreimal ausgeäthert, die ätherischen Auszüge zusammengegossen und im Scheidetrichter so lange mit kleinen Mengen destillierten Wassers gewaschen, bis in der abfließenden Flüssigkeit keine Schwefelsäure mehr nachweisbar war. Der Äther wurde dann abdestilliert, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit frisch ausgefälltem, reinem, im Wasser suspendiertem Brucin neutralisiert, abfiltriert und bis zur sirupartigen Consistenz eingedampft. Beim Erkalten krystallisiert das Brucinsalz in zu Drusen vereinigten langen Säulen aus. Diese wurden durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und so lange aus Wasser umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 143° constant blieb. Dieser Schmelzpunkt gilt für das bei 105° auf folgende Weise getrocknete Brucinsalz. Die Krystalle zerflossen beim Trocknen und bildeten nach dem Erkalten eine glasartige Masse. Das Trocknen wurde so lange fortgesetzt, bis diese Masse gepulvert, schließlich nicht mehr schmolz und pulverisiert blieb. Der Schmelzpunkt des Krystallwasser enthaltenden Brucinsalzes ist 85°.

0·2135 *g* Substanz verloren, bei 100° bis zum constanten Gewichte getrocknet, 0·0252 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_{10}O_3 . C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$	Gefunden
H_2O	11·84	11·28

I. 0·3451 *g* Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0·8395 *g* CO_2 und 0·2104 *g* H_2O.
II. 0·1735 *g* Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0·4245 *g* CO_2 und 0·1070 *g* H_2O.
III. 0·2490 *g* Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 12·6 *cm*³ N bei 735 *mm* und $t = 19°$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_{10}O_3 . C_{23}H_{26}N_2O_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C..........	67·16	66·36	66·74	—
H..........	6·71	6·82	6·90	—
N..........	5·22	—	—	5·62

Isolierung der Säure.

Reines Brucinsalz wurde in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure im Überschusse versetzt. Die damit in Freiheit gesetzte organische Säure wurde in einem Extractionsapparate möglichst vollkommen ausgeäthert, der ätherische Auszug mit Wasser gewaschen, bis das zum Waschen benützte Wasser keine Schwefelsäurereaction mehr zeigte, worauf der Äther abdestilliert wurde. Da der Ätherrückstand in keiner Weise zum Krystallisieren zu bringen war, wurde ein Theil der auf diese Weise erhaltenen Säure der Vacuumdestillation unterworfen. Die Säure, welche bei 15 *mm* Druck bei 128° übergeht, ist ein dickes, gelbes, nicht krystallisierendes Öl.

I. 0·1315 *g* im Vacuum destillierter Säure gaben 0·2820 *g* CO_2 und 0·0855 *g* H_2O.
II. 0·2960 *g* im Vacuum destillierter Säure gaben 0·6380 *g* CO_2 und 0·1917 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_{10}O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C..........	59·15	58·50	58·80
H..........	7·04	7·27	7·24

0·2118 *g* Säure, die im Vacuum destilliert wurde, brauchen zur Neutralisation 15·10 *cm*³ $^1/_{10}$ normaler $Ba(OH)_2$-Lösung statt für $C_6H_9O.COOH$ berechneten 14·91 *cm*³. Daraus ergibt sich das Moleculargewicht der Säure 140, berechnet 142.

Die destillierte Säure ist optisch vollkommen inactiv, vor der Destillation ist sie aber rechtsdrehend; dies wurde folgendermaßen festgestellt: 60 *g* reinen Brucinsalzes wurden in Wasser gelöst und mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, zwölfmal ausgeäthert und der Auszug so lange mit Wasser gewaschen, bis keine Schwefelsäure mehr nachweisbar war. Der nach Abdestillieren des Äthers zurückgebliebene Rückstand (etwa 10·57 *g*) wurde auf 100 cm^3 genau mit destilliertem Wasser verdünnt und, weil eine minimale Trübung eintrat, nach mehrstündigem Stehen von einem amorphen Niederschlage, welcher, nebenbei bemerkt, kein Brucin war, abfiltriert.

10 cm^3 der erwähnten Lösung wurden auf 100 cm^3 gebracht. 10 cm^3 dieser Lösung brauchen 6·16 cm^3 $^1/_{10}$ normaler $Ba(OH)_2$-Lösung zur Neutralisation, woraus sich in 100 cm^3 der Gehalt von 0·87472 *g* $C_7H_{10}O_3$ ergibt. Demnach sind in 100 cm^3 der ursprünglichen Lösung 8·7472 *g* $C_7H_{10}O_3$ enthalten.

Diese Lösung zeigt folgendes specifisches Drehungsvermögen: $[\alpha] = +36·66$, berechnet nach $\alpha = \frac{100\alpha}{l.c}$. Dabei war:

$$\alpha = 3·207°$$
$$l = 1$$
$$c = 8·7472.$$

Eine zweite Probe von einer späteren Darstellung derselben Säure ergab jedoch ein weit geringeres Drehungsvermögen, nämlich $[\alpha] = 18·73$. Denn es betrug bei einer Lösung der Säure, von der 5 cm^3 17·1 cm^3 $^1/_{10}$ normaler $Ba(OH)_2$-Lösung zur Neutralisation brauchten, die also 4·8564 *g* in 100 cm^3 enthielt, $\alpha = 0·910°$ bei $l = 1$.

Calciumsalz.

Etwa 3 *g* der, wie schon oben beschrieben, durch Zersetzung des Brucinsalzes in Freiheit gesetzten und ausgeätherten Säure wurden nach Abdestillieren des Äthers, ohne im Vacuum destilliert zu werden, gleich mit einer kleinen Menge Wasser aufgenommen und so lange mit frisch gefälltem reinen $CaCO_3$ erwärmt, bis die Lösung neutral reagierte. Aus

der filtrierten und zur sirupartigen Consistenz eingedampften Flüssigkeit haben sich nach etwa zwei Tagen Krystalle, welche rhombische Säulen bildeten, ausgeschieden. Da diese auch in Alkohol sehr leicht löslich sind, wurden sie abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet.

0·8475 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, verloren 0·1580 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{18}CaO_6+4H_2O$	Gefunden
$4H_2O$	18·27	18·64

I. 0·1155 *g* Substanz, bei 100° getrocknet und mit Bleichromat verbrannt, gaben 0·2190 *g* CO_2 und 0·0620 *g* H_2O.

II. 0·1735 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·0710 *g* $CaSO_4$.

III. 0·4910 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·0820 *g* CaO.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{18}CaO_6$	Gefunden I.	II.	III.
C	52·16	51·72	—	—
H	5·59	6·00	—	—
Ca	12·42	—	12·03	11·93

Die Lösung des Calciumsalzes (etwa 1 : 5) zeigt folgendes Verhalten:

Silbernitrat ein reicher weißer Niederschlag.

Quecksilberchlorid ein weißer Niederschlag, jedoch weniger als beim Silbernitrat.

Bleiacetat schwache Trübung.

Kupfernitrat kein Niederschlag.

Bismuthnitrat kein Niederschlag.

Cadmiumbromid kein Niederschlag.

Nickelnitrat kein Niederschlag.

Silbersalz.

Etwa 1 *g* der im Vacuum nicht destillierten Säure wurde in wenig Wasser gelöst und genau mit verdünntem Ammoniak neutralisiert. Die Lösung wurde dann so lange mit Silbernitratlösung versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Der weiße

Niederschlag des Silbersalzes wurde abgesaugt und mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Analyse der im Vacuum bis zum constanten Gewichte getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

0·1435 *g* Substanz gaben 0·1760 *g* CO_2, 0·0490 *g* H_2O und 0·0625 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_9O_3Ag$	Gefunden
C	33·73	33·45
H	3·61	3·82
Ag	43·37	43·55

Um festzustellen, ob zwischen der nur ausgeätherten und der nach Ausäthern durch Vacuumdestillation gereinigten Säure ein chemischer Unterschied besteht, wurde die Analyse des Silbersalzes, das aus der destillierten Säure auf dieselbe Weise, wie oben angegeben, dargestellt worden ist und welches ebenso einen weißen amorphen Niederschlag bildet, vorgenommen.

0·1955 *g* der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0·0850 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_9O_3Ag$	Gefunden
Ag	43·37	43·47

Damit ist sichergestellt, dass bei der Vacuumdestillation eine Zersetzung der Säure nicht eintritt.

Äthylester.

4 *g* Säure, 2 *g* Schwefelsäure und 20 *g* absoluten Alkohols wurden gemischt und 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht, der Alkohol zur Hälfte abdestilliert, der Rückstand mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt und mit Natriumcarbonat neutralisiert, mit Äther geschüttelt, der ätherische Auszug dann mit etwas Wasser gewaschen und mit ausgeglühtem Glaubersalz getrocknet. Der Ätherrückstand wurde der Vacuumdestillation unterworfen. Er geht als eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit bei 118° über, wenn das Vacuum 15 *mm* beträgt. Beim gewöhnlichen Drucke (732 *mm*) ist sein Siedepunkt 237°.

0·2970 *g* frisch überdestillierter Substanz gaben 0·6890 *g* CO_2 und 0·2195 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_9CO.COOC_2H_5$	Gefunden
C	63·52	63·28
H	8·23	8·27

Oxim des Äthylesters.

2 *g* Äthylester wurden mit nur etwas mehr als der nöthigen molecularen Menge alkoholischer Hydroxylaminlösung gemischt und 2 Stunden am Wasserbade gekocht. Dazu wurde die alkoholische, durch Zusammenmischen von alkoholischen Lösungen der äquimolecularen Mengen Kali und salzsauren Hydroxylamins vorbereitete und vom gebildeten Kaliumchlorid abfiltrierte Hydroxylaminlösung verwendet. Nach zweistündigem Kochen wurde die ganze Menge Flüssigkeit in einer Glasschale stehen gelassen. Nach Eindunsten des Alkohols haben sich Krystalle ausgeschieden, die aber im wesentlichen Kaliumchlorid waren. Um dieses zu entfernen, wurde das Ganze mit Wasser und Äther aufgenommen, wobei die Krystalle in Lösung gegangen sind.

Die ätherische Lösung wurde von der wässerigen Schichte im Scheidetrichter getrennt, mit wenig Wasser einigemal gewaschen, bis die abfließende Flüssigkeit mit Silbernitrat keine Trübung mehr gab, dann in einer Glasschale stehen gelassen. Der nach Eindunsten des Äthers zurückgebliebene gelbe Sirup fieng an nach mehreren Tagen zu krystallisieren. Diese Krystalle wurden durch Aufstreichen auf Thon gereinigt, sorgfältig abgekratzt und im Vacuum bis zum constanten Gewichte getrocknet. Der Schmelzpunkt derselben beträgt 52° Diese Krystalle, aus concentriertem Alkohol umkrystallisiert, zeigen denselben Schmelzpunkt und bilden Platten von rhombischem Aussehen, die in Wasser, Äther und Alkohol gut löslich sind.

0·1374 *g* Oxim, das im Vacuum bis zum constanten Gewichte getrocknet wurde, gab 9·8 cm^3 N bei 734 *mm* und $t = 18°$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_9.COOC_2H_5.C=N.OH$	Gefunden
N	7·56	7·96

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Äquimoleculare Mengen von Äthylester und freiem, frisch überdestillierten Phenylhydrazin wurden in einem zugeschmolzenen Rohre gut gemischt, wobei nach einigen Minuten Erwärmung und Wasserabscheidung wahrnehmbar war. Die Mischung wird nach einiger Zeit infolge des ausgeschiedenen Wassers milchig trüb, wird aber beim Erwärmen im Wasserbade klar, indem sich oberhalb des Gemisches vom Ester und Phenylhydrazin eine deutliche Schichte Wasser bildet. Auch in diesem Falle hat man durch Erwärmen im Wasserbade keinen festen Körper bekommen können. Auch beim Erhitzen auf 150° während 5 Stunden ist die Mischung zwar dickflüssiger geworden, jedoch stets flüssig geblieben. Erst als man die Temperatur des Ölbades auf 200° gesteigert und das Rohr eine Stunde drinnen erhitzt hat, ist nach dem Erkalten der Inhalt des Bombenrohres zu einer festen, dunkelrothen, glasartigen Masse geworden. Diese wurde in concentriertem Alkohol gelöst, filtriert, und aus dieser Lösung fällt beim raschen Eindunsten des Alkohols das Reactionsproduct als ein amorphes braungelbes Pulver aus, dessen Schmelzpunkt bei 143° liegt. Es wurde ohne weitere Reinigung untersucht, da es sehr leicht verharzt. Nach den ausgeführten Analysen ist dieser Körper weder ein Hydrazon, noch ein Hydrazid.

Am meisten nähern sich die gefundenen Zahlen den der Verbindung $C_{13}H_{14}N_2O$ zukommenden, also einem Körper, der aus dem Ester und Phenylhydrazin durch Wasserabspaltung und Alkoholaustritt entsteht.

I. 0·0995 *g* Substanz, im Vacuum getrocknet, gaben 11·4 cm^3 N bei 726 *mm* und $t = 19°$.

II. 0·1088 *g* Substanz, im Vacuum getrocknet, gaben 0·2924 *g* CO_2 und 0·0700 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für			Gefunden	
	Hydrazon	Hydrazid			
	$C_{15}H_{20}N_2O_2$	$C_{13}H_{16}N_2O_2$	$C_{13}H_{14}N_2O$	I.	II.
C	69·23	67·24	72·89	—	73·31
H	7·69	6·89	6·54	—	7·20
N	10·76	12·01	13·08	12·58	—

Wasserlösliche Säure.

Darstellung des Brucinsalzes.

Die wässerige Lösung der Verseifungsproducte wurde nach dreimaligem Ausäthern mit eben der Menge Barytwasser versetzt, welche zum Entfernen der zur Verseifung angewandten Schwefelsäure nöthig war. Die vom ausgefällten Baryumsulfat abfiltrierte Flüssigkeit wurde in derselben Weise, wie es schon bei der Darstellung des Brucinsalzes der ätherlöslichen Säure beschrieben worden ist, mit frisch ausgefälltem Brucin neutralisiert, filtriert und bis zur sirupartigen Consistenz eingedampft. Aus dieser Lösung scheiden sich dann Krystalle aus, die feine Nadeln bilden und mehrmals umkrystallisiert bei 118° schmelzen. Diese Krystalle brauchen auch in reinem Zustande längere Zeit zur Ausscheidung wie die des Brucinsalzes der ätherlöslichen Säure.

I. 0·2402 *g* Substanz, bei 105° getrocknet, gaben im Bajonnett verbrannt 0·5860 *g* CO_2 und 0·1484 *g* H_2O.

II. 0·3430 *g* Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 17·5 *cm*³ N bei 730 *mm* und $t = 16°$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{23}H_{26}N_2O_4 . C_7H_{10}O_3$	I.	II.
C	67·16	66·55	—
H	6·71	6·91	—
N	5·22	—	5·71

Isolierung der Säure.

Die aus dem Brucinsalze mittels Schwefelsäure in Freiheit gesetzte, ausgeätherte und im Vacuum destillierte Säure bildet einen dicken gelben Sirup, dessen Siedepunkt wegen der

kleinen Menge, die bloß vorhanden war und die der Destillation unterworfen wurde, nicht festgestellt werden konnte. Die Titration der Säure spricht wieder für eine Monocarbonsäure, denn es wurden zur Neutralisation von 0·2850 *g* der im Vacuum destillierten Säure 20·3 cm^3 $^1/_{10}$ normaler Baryumhydroxydlösung verbraucht statt der theoretisch berechneten 20·0 cm^3. Daraus ergibt sich das Moleculargewicht der Säure 140, berechnet 142. Die Säure ist optisch inactiv.

Silbersalz der wasserlöslichen Säure.

Etwa 1 *g* Säure wurde in der wässerigen Lösung mit verdünntem Ammoniak neutralisiert, mit Silbernitratlösung versetzt, der entstandene, amorphe, weiße Niederschlag des Silbersalzes vom überschüssigen Silbernitrat gewaschen und im Vacuum zum constanten Gewichte getrocknet.

0·1888 *g* Substanz gaben 0·2310 *g* CO_2, 0·0660 *g* H_2O und 0·0826 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_9O_3Ag$	Gefunden
C	33·73	33·38
H	3·61	3·91
Ag	43·37	43·75

Äthylester der wasserlöslichen Säure und Oxim desselben.

Der nach der Fischer'schen Methode dargestellte Äthylester bildet eine farblose Flüssigkeit vom angenehmen Geruch, die bei 15 *mm* Druck bei etwa 120° übergeht und, mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung auf dieselbe Weise wie der Äthylester der ätherlöslichen Säure behandelt, ein Oxim liefert, das in rhombischen Platten krystallisiert und dessen Schmelzpunkt bei 52° liegt, also bei demselben Grad schmilzt wie das Oxim der ätherlöslichen Säure.

Strychninsalz der wasserlöslichen Säure.

Die rohe durch Ausschütteln mit Äther und durch Ausfällen mit Barytlösung vorderhand gereinigte Säure wurde in

wenig Wasser gelöst, mit frisch ausgefälltem, reinem Strychnin neutralisiert, abfiltriert und bis zur fast sirupartigen Consistenz eingedampft. Das Strychninsalz scheidet sich in Form feiner Nadeln aus. Diese aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisiert, besitzen, bei 100° getrocknet, den constanten Schmelzpunkt 227°. Den hier angegebenen Resultaten der Analyse des Strychninsalzes ist leider kein großer Wert beizumessen; denn diese stimmen weder für ein Strychninsalz einer Monocarbonsäure, noch einer Tricarbonsäure.

I. 0·1610 *g* Substanz, bei 100° getrocknet und im offenen Rohre verbrannt, gaben 0·3980 *g* CO_2 und 0·0920 *g* H_2O.

II. 0·1673 *g* Substanz, bei 100° getrocknet und im offenen Rohre verbrannt, gaben 0·4140 *g* CO_2 und 0·0900 *g* H_2O.

III. 0·1715 *g* Substanz, bei 100° getrocknet und im Bajonnett verbrannt, gaben 0·4330 *g* CO_2 und 0·1025 *g* H_2O.

IV. 0·2300 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 15·2 cm^3 N bei 725 *mm* und $t = 18°$.

V. 0·1755 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 11·6 cm^3 N bei 732 *mm* und $t = 21°$.

VI. 0·3120 *g* Substanz bei 100° getrocknet, gaben 20·4 cm^3 N bei 723 *mm* und $t = 17°$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	
	$C_{21}H_{22}N_2O_2.C_7H_{10}O_3$	$(C_{21}H_{22}N_2O_2)_3.C_8H_{12}O_6$
C	70·58	70·64
H	6·72	6·46
N	5·88	6·97

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	67·43	67·50	68·87	—	—	—
H	6·39	6·02	6·68	—	—	—
N	—	—	—	7·28	7·26	7·22

Über Methylglucoside und andere Derivate des Milchzuckers

von

Rudolf Ditmar.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1902.)

Durch die Untersuchungen von Bodart[1] und Foerg,[2] sowie E. Fischer und Armstrong[3] ist gezeigt worden, dass auch die Biosen, Milchzucker und Maltose in Acetochlorverbindungen übergeführt und aus diesen Glucoside erhalten werden können.

Anschließend an die Versuche von Bodart habe ich die weitere Untersuchung des Acetochlormilchzuckers übernommen.

Zunächst habe ich gefunden, dass diese Verbindung auch nach sehr sorgfältiger Reinigung innerhalb weiter Grenzen liegt, die aber, wenn das Erhitzen stets gleich rasch erfolgt, doch ziemlich genau festliegen, und so war es trotzdem möglich, festzustellen, dass das Schmelzen von dem Lösungsmittel, aus welchem die Krystallisation erfolgt, abhängig ist und demnach Dimorphie angenommen werden muss. Das eigentliche Schmelzen erfolgt nach dem Umkrystallisieren aus einem Benzol-Petroläthergemisch zwischen 136 bis 141°, nach dem Umkrystallisieren aus Äther zwischen 118 bis 129°, gleichgiltig

[1] Monatshefte für Chemie, *23*, 1 (1902).

[2] Monatshefte für Chemie, *23*, 44 (1902).

[3] Berl. Ber., *34*, 2895 (1901) und *35*, 841 (1902).

wie oft und in welcher Reihenfolge das Krystallisationsmittel in Anwendung kommt.

Der Acetochlormilchzucker setzt sich in methylalkoholischer Lösung, mit Silbercarbonat gekocht, ganz außerordentlich schwierig um, viel langsamer als andere Acetochlorverbindungen und geht dabei in das hübsch krystallisierende Heptacetylmethyllactosid über, aus welchem bei vorsichtiger Verseifung mit Ätzbaryt das Methyllactosid entsteht, bei energischerer Behandlung aber nur Milchzucker erhalten wird.

Das Methyllalactosid schmilzt bei 170 bis 171°, sein Acetat bei 55 bis 60°. Letzteres zeigt in Chloroformlösung ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +6 \cdot 35°$.

Versuche, den Milchzucker durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, das mit Bromwasserstoff gesättigt ist, in eine Acetobromverbindung zu verwandeln, lieferten amorphe Producte. Es gelang aber leicht, diese als gut krystallisierende Substanz zu erhalten, als nach der Vorschrift von Königs Acetylbromid angewendet wurde.

Die reine Verbindung schmilzt, aus Benzol-Petroleum umkrystallisiert, bei 138°, aus Äther krystallisiert bei 134°, $[\alpha]_D = +108 \cdot 17°$.

In Methylalkohol gelöst setzt sie sich mit Silbercarbonat auffallender Weise noch schwieriger um wie die Chlorverbindung und geht dabei in ein Heptacetylmethyllactosid über, welches unscharf bei 76 bis 77° schmilzt und bei der $[\alpha]_D = -5 \cdot 91°$ ist. Es gehören daher die beiden Glucoside, beziehlich die Chlor- und Bromacetolactose verschiedenen Reihen an. Beim Umsatz der Bromverbindung mit Silberacetat entstand aber nicht ein Isomeres des Schmöger'schen Octacetylmilchzuckers,[1] sondern ganz dieselbe Verbindung, die Bodart auch schon aus der Acetochlorverbindung erhalten hatte.

Um zu sehen, ob nicht auf anderem Wege ein isomerer Octacetylmilchzucker erhältlich ist, habe ich den Milchzucker mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid acetyliert, was bisher nicht versucht worden ist, aber wieder nur das Schmöger'sche Acetat erhalten.

[1] Berl. Ber., *25*, 1453 (1892).

Heptacetylchlormilchzucker.

Bei Anwendung der Bodart'schen Darstellungsweise waren die Ausbeuten sehr wechselnd und umso geringer, je größer die verarbeiteten Mengen waren. Es wurden deshalb stets 12·5 *g* bei 140° getrockneter Milchzucker genommen. Da es sich außerdem gezeigt hatte, dass der Druck im Bombenrohre nach dem Einleiten des Salzsäuregases bei einer Temperatur von —20° ein sehr minimaler ist, wurden statt Bombenröhren einfache Flaschen mit gut schließenden, eingeschliffenen Glasstöpseln verwendet, die mit Draht verschlossen gehalten wurden. Der Verlauf der Darstellung war dann folgender: 12·5 *g* bei 140° getrockneter Milchzucker wurden in einer solchen Flasche von 250 cm^3 Inhalt mit 100 cm^3 Essigsäureanhydrid übergossen. In diese Mischung wurde, nachdem sie auf —20° durch eine Eiskochsalzmischung abgekühlt war, trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nachdem die Flasche auf die oben angeführte Art verschlossen war, wurde sie in einer Schüttelmaschine circa 24 Stunden geschüttelt, worauf aller Milchzucker gelöst war. Dann wurde die Flasche wieder auf —20° abgekühlt, geöffnet, ihr Inhalt in einen Destillierkolben gefüllt und bei vermindertem Drucke auf dem Wasserbade bis zur Sirupdicke eingedampft. Der Destillationsrückstand wurde in heißem Benzol gelöst, filtriert und mit heißem Ligroin gefällt. Nach circa 4 Stunden war die milchig getrübte Flüssigkeit klar geworden, am Boden und an den Wänden des Gefäßes bildeten sich schöne Krystalldrusen von Heptacetylchlormilchzucker in einer Ausbeute an reinem Product von circa 60%. Der Heptacetylchlormilchzucker ist in Aceton und Toluol leicht löslich, in Wasser vollkommen unlöslich. Er löst sich ferner in Alkohol und Eisessig leicht auf und ist aus diesen Lösungen mit Wasser fällbar. Ebenso ist er in Äther, Benzol und Chloroform löslich und wird aus diesen Lösungen mit Petroläther gefällt. Einen scharfen Schmelzpunkt konnte ich ebensowenig wie Bodart beobachten, aber doch vier Phasen, die im Verlaufe des Schmelzens deutlich hervortreten.

I. **Heptacetylchlormilchzucker** aus Benzol und Petroläther einmal umkrystallisiert:



1. Der Körper wird trüb und sintert .... 126°
2. Der Körper legt sich an die Seite des Schmelzpunktsbestimmungsröhrchens .... 136°
3. Der Körper schmilzt, rinnt auf den Boden des Röhrchens, enthält aber noch Gasblasen .... 141°
4. Die Gasblasen verschwinden .... 144°

Das Zeitintervall zwischen jeder der einzelnen Phasen beträgt immer 10 Minuten.

II. Heptacetylchlormilchzucker einmal aus Benzol und Petroläther, einmal aus Äther umkrystallisiert:

1.	Die Phasen wie unter I	116°
2.		118°
3.		129°
4.		144°.

Der Unterschied zwischen den Präparaten I und II blieb bestehen, als das erstere zweimal aus Benzol und Petroläther krystallisiert war, dann aus Äther und wieder aus dem Benzol-Petroläthergemisch krystallisiert wurde und das zweite hintereinander noch öfter aus Äther umkrystallisiert worden war.

Aus Benzol-Petroläther schossen regelmäßig zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln, aus Äther lange Prismen an.

Es dürfte daher Dimorphie vorliegen, wie sie beim Octacetylmilchzucker seit längerer Zeit bekannt ist und sie E. Fischer[1] auch bei der β-Acetochlorgalaktose beobachtet hat.

Heptacetylmethyllactosid, $C_{12}H_{14}O_4(O-CO-CH_3)_7-CH_3$.

5 *g* reiner Acetochlormilchzucker wurden in 100 *cm*³ Methylalkohol gelöst. Die Lösung tritt sehr leicht ein. Dazu wurden 3 *g* frisch bereitetes Silbercarbonat gesetzt, das Gemisch in einen Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler gebracht und 4 Stunden erhitzt. Dann wurde vom überschüssigen Silbercarbonat und gebildeten Silberchlorid filtriert, die klare Lösung in einem Destillierkolben auf dem Wasserbade im Vacuum bis zur Sirupconsistenz eingeengt. Dieser Sirup wurde in heißem Benzol gelöst und nochmals von den letzten Silberantheilen, welche erst jetzt gänzlich ausfallen, filtriert und mit kaltem Petroläther gefällt. Nach circa 3 Stunden erschien die Flüssigkeit klar, am Boden und den Wandungen des Gefäßes hatten

[1] Berl. Ber., *35*, 837 (1902).

sich schöne Krystalldrusen von Heptacetylmethyllactosid abgeschieden. Die Ausbeute an reinem Product betrug 74%. Das Heptacethylmethyllactosid sintert bei 55 bis 56° und schmilzt bei 65 bis 66°. Es reduciert Fehling'sche Lösung beim kurzen Kochen. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in heißem löslich. Die Substanz löst sich in Petroläther schwer, in absolutem Äther leicht, ebenso in Alkohol, in Essigester sehr leicht.

1·5246 *g* Substanz in 35·4683 *g* Chloroform, gleich 4·29-procentig, specifisches Gewicht 1·477, drehte mit den Landolt-schen Strahlenfiltern (H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen, II. Aufl., S. 387) bei einem Halbschatten von 5·5° für gelbes Licht bei 19° im Eindecimeterrohre 0·387° nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{19} = +6·35$.

Für die Analyse war die Substanz tagelang im Vacuumexsiccator über Paraffin gehalten, um sie gänzlich vom anhaftenden Benzol und Petroläther zu befreien.

Die Analyse ergab:

0·0925 *g* Substanz gaben 0·173 *g* CO_2 und 0·0513 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{27}H_{38}O_{18}$	Gefunden
C	49·92	51·0
H	5·84	6·21

0·1436 *g* Substanz gaben 0·2649 *g* CO_2 und 0·0779 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	49·92	50·3
H	5·84	6·02

Methoxylbestimmung:

0·1107 *g* der Substanz gaben 0·037 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
OCH_3	4·76	4·33

Methyllactosid, $C_{12}H_{21}O_{11}-CH_3$.

Anfänglich wurden die Versuche durch Schütteln mit einer Lösung von Baryumhydroxid in Wasser ausgeführt nach einer

Methode, die E. Fischer und F. E. Armstrong[1] bei der Gewinnung des β-Methylmaltosids anwandten. Dabei gieng der Acetylmethylkörper nur sehr schwer in Lösung; manchmal dauerte es zwei und mehrere Tage bis die letzten Reste des Körpers gelöst waren. Die aus der Lösung gewonnenen Substanzen zeigten bei Methoxylbestimmungen, dass der Methoxylgehalt weit unter den berechneten Wert gesunken war, und zwar desto mehr, je länger die Einwirkung gedauert hatte.

Nach achttägiger Verseifung auf diese Art gelangte ich zu einem krystallisierten Product, welches keine Methoxylgruppe mehr enthielt und Milchzucker war. Das Product wurde bei 142° auf Gewichtsconstanz gebracht und der Analyse unterworfen.

0·1024 *g* Substanz gaben 0·161 *g* CO_2 und 0·0634 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$	Gefunden
C	42·1	42·88
H	6·43	7·14

Der Körper schmolz bei 202 bis 204° unter Zersetzung; er hatte den für Milchzucker charakteristischen schwach süßlichen Geschmack, er war löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Er reducierte Fehling'sche Lösung schon bei kurzem Kochen.

Die gesuchte Verbindung erhielt ich aber auf folgendem Wege. 3 *g* reines, umkrystallisiertes, bei 66° schmelzendes, fein gepulvertes Heptacetylmethyllactosid wurden mit einer Lösung von 6·5 *g* Baryumhydroxyd in 90 cm^3 Wasser in einen Kolben gebracht. Sodann wurde mit aufgesetztem Rückflusskühler über freier Flamme 10 bis 15 Minuten gekocht, hierauf rasch zur Verdünnung der Lösung 20 bis 30 cm^3 Wasser hinzugesetzt und ein Kohlensäurestrom eingeleitet, um das überschüssige, zur Verseifung unverbrauchte Baryumhydroxyd zur Ausfällung zu bringen. Die vom gebildeten Baryumcarbonat abfiltrierte farblose Flüssigkeit enthält außer dem zu gewinnenden Methyllactosid noch das gebildete Baryumacetat. Zur

[1] Berl. Ber., *34*, 2896 (1901).

Abscheidung dieses letzteren wurde die gesammte Lösung im Vacuum bis zur Trockene auf dem Wasserbade eingedampft; der theilweise aus einem Sirup, theilweise aus krystallinischen Gebilden bestehende Rückstand wurde in der geringsten Menge Wasser gelöst, die Lösung mit absolutem Alkohol versetzt, wobei die Hauptmenge des Baryumacetates ausfällt. Nachdem von dieser filtriert war, wurde das Filtrat einen Tag ruhig stehen gelassen, wobei sich eine weitere Menge Baryumacetat ausschied. Nun wurde von diesem Niederschlage abermals filtriert, das Filtrat aufs neue im Vacuum auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft, wieder in Wasser gelöst und der Vorgang wie oben so oft wiederholt, bis so gut wie kein Baryum im jeweiligen Filtrate mehr nachzuweisen war. Sobald dies der Fall war, wurde das Filtrat in eine Schale gebracht und der Krystallisation im Vacuum über Schwefelsäure überlassen. Nach 1 bis 2 Tagen schieden sich Krystallnadeln aus, die sich zu kugelförmigen Gebilden am Boden der Schale vereinigten. Nach einmaliger Umkrystallisation wurde das Product, dessen Ausbeute 7% betrug, der näheren Untersuchung unterworfen und als Methyllactosid erkannt. Nachträglich möge noch erwähnt sein, dass die oben ausgeführte Trennung zwischen dem Baryumacetat und dem Lactosid eine ziemlich schwierige ist, da beide Körper in Wasser löslich sind und die Trennung durch Fällen mit absolutem Alkohol bewerkstelligt wird, in dem das Lactosid ebenfalls schwer löslich, während das Acetat darin unlöslich ist.

Das Methyllactosid schmilzt unter theilweiser Zersetzung zwischen 170 und 171°. Es ist in Wasser und Eisessig leicht löslich, schwer löslich in heißem absoluten Alkohol, unlöslich in kaltem absoluten Alkohol, Benzol, Petroläther, Äther und Toluol. Es reduciert Fehling'sche Lösung in der Kälte nicht, erst nach langem Erhitzen oder mehrtägigem Stehen. Der Körper ist schwach hygroskopisch. Eine Methoxylbestimmung wurde mit 0·196 *g* Substanz ausgeführt; sie ergab 7·96% Methoxyl, während 8·7% Methoxyl berechnet wurde.

Nachdem der Körper 3 Tage im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz getrocknet war, wurde er der Analyse unterworfen.

0·1183 *g* Substanz gaben 0·188 *g* CO_2 und 0·079 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{24}O_{11}$	Gefunden
C	43·82	43·34
H	6·74	7·42

Heptacetylbrommilchzucker, $C_{26}H_{35}O_{17}Br$.

Das Verfahren, nach welchem A. Bodart zu dem Heptacetylchlormilchzucker gelangte, legte die Idee nahe, durch Anwendung von Bromwasserstoff bei sonst ganz gleichem Vorgehen zu dem analogen Acetylbromproduct zu kommen. Ich erhielt auf diese Weise in der That ein bromhaltiges amorphes Product, das bei circa 75° schmolz, das ich aber trotz zahlreicher Versuche nicht krystallisiert erhalten konnte.

Zu dem krystallisierten Heptacetylbrommilchzucker führte mich die Methode, nach welcher W. Königs und E. Knorr die Acetobromglucose durch Einwirkung von Acetylbromid auf Traubenzucker gewannen.

5 *g* Milchzucker wurden mit 15 *g* Acetylbromid in einem mit Glaskugeln beschickten, durch ein Chlorcalciumrohr verschlossenen Kolben in Eiswasser turbiniert. Es trat sofort Erwärmung und nach circa 3 bis 4 Stunden heftige Entwickelung von Bromwasserstoff ein. Die Turbinierung wurde unter Lichtabschluss in Eiswasser 8 Stunden fortgesetzt. Dann wurde der gebildete Sirup in Äther gelöst, in einem Schütteltrichter mit Eiswasser und Natriumbisulfit geschüttelt, wobei sich ein fester Körper ausschied. Nachdem dieser noch einigemale mit Eiswasser und Sodalösung ausgeschüttelt und mit reinem kalten Wasser gewaschen war, wurde er im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet und aus warmem Äther umkrystallisiert. Die Ausbeute an schön ausgebildeten, langen Prismen ist fast quantitativ.

Der Acetobromkörper sintert bei 126° und schmilzt, aus Äther umkrystallisiert, bei 138°; aus Benzol mit Petroläther gefällt, bleibt der Sinterpunkt bei 126°, der Schmelzpunkt rückt auf 134° herab. Er ist unlöslich in Petroläther, schwer löslich

in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Toluol, Aceton, Essigester, besonders leicht in Chloroform und reduciert Fehling'sche Lösung nach kurzem Kochen.

0·2164 *g* gaben 0·0600 *g* BrAg.
0·116 *g* gaben 0·1893 *g* CO_2 und 0·0525 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{26}H_{35}O_{17}Br$	Gefunden
C	44·63	44·50
H	5·00	5·02
Br	11·44	11·78

Für die optische Bestimmung diente eine Lösung in Chloroform.

0·86 *g* Substanz in 22·5765 *g* Chloroform = 3·80 procentig, specifisches Gewicht 1·495, drehte mit den Landolt'schen Strahlenfiltern für gelbes Licht bei 14° im Eindecimeterrohre 3·716° nach rechts,

$$\text{mithin } [\alpha]_D^{14} = +108·17,$$

für hellblaues Licht 4·496° nach rechts,

$$\text{mithin } [\alpha]_{hb}^{14} = +130·87°.$$

Isomeres Heptacetylmethyllactosid.

Für die Darstellung dieses dem aus Heptacetylchlormilchzucker gewonnenen isomeren Heptacetylmethyllactosides wurden dieselben Mengenverhältnisse genommen wie dort. Nur musste statt 4 Stunden $1^1/_2$ Tage am Rückflusskühler unter weiterem Zusatze von Silbercarbonat gekocht werden, um die letzten Mengen Brom durch Methyl zu ersetzen. Die vom überschüssigen Silbercarbonat und Bromsilber filtrierte klare Lösung wurde im Vacuumexsiccator zur Krystallisation gebracht. Der theilweise amorphe, theilweise krystallinische Rückstand wird in Benzol aufgenommen und mit Petroläther versetzt; dabei scheiden sich sofort sirupartige Niederschläge ab, während die darüberstehende Flüssigkeit bei langsamem Verdunsten Krystalle abscheidet.

Die Krystallnadeln sind weniger schön ausgebildet als die des isomeren Productes, die Ausbeute ist geringer. Das isomere Heptacetylmethyllactosid sintert bei 60°, zeigt einen unscharfen Schmelzpunkt mit Gasbläschen bei 76 bis 77° und verliert letztere erst bei ungefähr 110°. Der bitter schmeckende Körper reduciert Fehling'sche Lösung beim kurzen Kochen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim isomeren Körper.

Für die Analyse war die Substanz bis zur Gewichtsconstanz im Vacuumexsiccator über Paraffin und Schwefelsäure gehalten. Die Analyse ergab:

0·3352 *g* Substanz gaben 0·6208 *g* CO_2 und 0·1825 *g* H_2O.
0·3206 *g* Substanz gaben 0·1028 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{27}H_{38}O_{18}$	Gefunden
C	49·92	50·50
H	5·84	6·04
OCH_3	4·76	4·21

Für die optische Bestimmung diente eine Lösung in Chloroform. 1·7126 *g* Substanz in 35·0899 *g* Chloroform, gleich 4·88procentig, specifisches Gewicht 1·478, drehte mit den Landolt'schen Strahlenfiltern bei einem Halbschatten von 5·5° für gelbes Licht bei 19° im Eindecimeterrohre 0·407° nach links,

$$\text{mithin } [\alpha]_D^{19} = -5\cdot91°.$$

Überführung des Heptacetylbrommilchzuckers in Octacetylmilchzucker.

Zu diesem Zwecke wurden jedesmal 1·3 *g* Acetobrommilchzucker in circa 10 *cm³* Eisessig gelöst und 0·309 *g* Silberacetat zugesetzt. Beim kurzen Erwärmen schied sich sehr rasch Bromsilber ab. Als nach circa einer Stunde die Lösung keine Bromreaction mehr zeigte, wurde vom Bromsilber abfiltriert, mit Eisessig nachgewaschen und die essigsaure Lösung über Ätzkalk und Schwefelsäure im Vacuum eindunsten gelassen. Der eingetrocknete krystallinische Rückstand wurde in Alkohol gelöst, filtriert und viermal umkrystallisiert. So entstanden

schöne, farblose Krystallnadeln, welche den Schmelzpunkt 82 bis 84° hatten. Für die Analyse wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·2084 *g* Substanz gaben 0·3850 *g* CO_2 und 0·1091 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{28}H_{38}O_{19}$	Gefunden
C	49·56	50·38
H	5·60	5·81

Der nach der Angabe von Schmöger dargestellte Octacetylmilchzucker (Kochen von Milchzucker mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat) ist in Krystallform, Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnissen und optischer Drehung mit dem aus Acetobrommilchzucker erhaltenen Ester identisch.

Acetylierung des Milchzuckers mittels Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid.

5 *g* Milchzucker, welcher bei 140° getrocknet war, wurde mit 30 cm^3 Essigsäureanhydrid übergossen und gelinde erwärmt. Sodann wurden 0·5 *g* Zinkchlorid zu dem erwärmten Gemisch zugesetzt und vorsichtig erhitzt, bis lebhafte Reaction eintrat und alles klar gelöst war. Die gekühlte Lösung wurde mit der gleichen Menge Äther versetzt und zur Vertreibung des überschüssigen Essigsäureanhydrides und Zinkchlorides in einen Schütteltrichter gebracht und mit Eiswasser und Natriumbicarbonat geschüttelt. Die abgehobene ätherische Lösung wurde hierauf mit wenig Chlorcalcium getrocknet, abfiltriert und im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure verdunsten gelassen. Es erfolgte eine schöne Krystallabscheidung. Die so erhaltenen Krystalle waren identisch mit dem von Schmöger (Ber. 25, S. 1452) erhaltenen Octacetylmilchzucker. Zum Vergleiche wurde der Schmöger'sche Körper nach der von Herzfeld umgearbeiteten Methode hergestellt und mit meinem verglichen. Beide Körper waren in Chloroform, Benzol, Toluol und Eisessig leicht löslich, in Alkohol bloß in der Hitze, in

Ligroin und Äther sehr schwer. Beide Körper sinterten nach dreimaliger Umkrystallisation aus Alkohol bei 78°, schmolzen bei 84°, wobei sie noch Gasblasen in der Schmelze eingeschlossen enthielten; erst bei 136° verschwanden die Gasblasen. Das dreimal aus Alkohol umkrystallisierte Product wurde bei beiden Körpern noch einmal aus Chloroform umkrystallisiert. Beide Körper sinterten aus dieser Chloroformumkrystallisation bei 90° und schmolzen bei 99°.

Über eine Synthese alkylierter Pentamethylendiamine und alkylierter Piperidine aus β-Glycolen

(I. Mittheilung)

von

Dr. **Adolf Franke** und Dr. **Moriz Kohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1902.)

Synthese des Methylpentamethylendiamins und des β-Methylpiperidins.

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung[1] berichteten wir über die Synthese des α-Methyltrimethylencyanids, dessen Constitution wir durch Überführung in α-Methylglutarsäure feststellten. Es ist uns nun gelungen, aus diesem Cyanid, analog der bekannten Synthese des Pentamethylendiamins und des Piperidins von Ladenburg,[2] durch Reduction mit Natrium in siedender alkoholischer Lösung das Methylpentamethylendiamin und ferner das β-Methylpiperidin darzustellen.

$$CH_3.\underset{\underset{CN}{|}}{C}H.CH_2.CH_2.CN \nearrow CH_3.\underset{\underset{COOH}{|}}{C}H.CH_2.CH_2.COOH$$

α-Methylglutarsäure

$$CH_3.\underset{\underset{CN}{|}}{C}H.CH_2.CH_2.CN \searrow CH_3.\underset{\underset{CH_2.NH_2}{|}}{C}H.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$$

Methylpentamethylendiamin

---

[1] Monatshefte für Chemie, *23* (1902).

[2] Berl. Ber., *18*, 2956; *19*, 780.

$$NH_2.CH_2.\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2—NH_3 =$$

$$= \begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2 \quad CH.CH_3 \\ | \qquad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \backslash \quad / \\ NH \end{array}$$

β-Methylpiperidin.

Das Methylpentamethylendiamin, das einzige bis jetzt bekannte Homologe des Pentamethylendiamins, ist in seinen Eigenschaften und seinem Verhalten dem Pentamethylendiamin außerordentlich ähnlich. Es stellt wie dieses eine wasserhelle, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von ekelerregendem, an Sperma und Piperidin erinnerndem Geruche dar. Durch Ammoniakabspaltung geht das Methylpentamethylendiamin leicht in das β-Methylpiperidin über. Das β-Methylpiperidin ist bereits synthetisch erhalten worden. Hesekiel[1] und später auch Stöhr[2] stellten es durch Reduction des β-Picolins dar, Funk[3] erhielt es aus dem β-Methyl-ε-chloramylamin

$$(CH_2Cl.CH_2.CH_2.\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{/}}{CH}.CH_2NH_2)$$

durch Abspaltung von Chlorwasserstoff. Das von uns erhaltene β-Methylpiperidin erwies sich vollkommen identisch mit der von den genannten Forschern beschriebenen Base.

Reduction des Methyltrimethylencyanids.

20 *g* des Cyanids[4] wurden in einem geräumigen Kolben (3 *l*) in absolutem Alkohol (circa 600 cm^3) gelöst und in die siedende Lösung metallisches Natrium im Überschusse möglichst

---

[1] Annalen, *247*, 67; Berl. Ber., *18*, 911.

[2] Journal für prakt. Chemie, *45*, 20.

[3] Berl. Ber., *26*, 2568.

[4] Wir verwendeten hiezu das nicht ganz reine Cyanid, welches, wie wir a. a. O. zeigten: etwas Brom enthält.

rasch eingetragen. Da die anfangs stürmische Wasserstoffentwickelung bald nachließ, wurde nach Bedarf noch absoluter Alkohol (ungefähr $^3/_4$ *l*) zugesetzt. Nach vollendeter Reduction wurde der Alkohol am Ölbade abdestilliert — derselbe enthielt das bei der Reduction gebildete Methylpiperidin — und dann nach Zusatz von Wasser zum Destillationsrückstande stark überhitzter Wasserdampf (160°) durchgeleitet, solange das Destillat noch alkalisch reagierte. Dieses letztere wurde auf

Methylpentamethylendiamin

verarbeitet. Zu diesem Ende wurde es mit Salzsäure[1] genau neutralisiert, eingedampft und das zurückbleibende, stark gefärbte und zerfließliche Chlorhydrat im Vacuum getrocknet. Auf Zusatz von concentrierter Kalilauge und festem Stangenkali schied sich die Base als braunes, nach Sperma und Piperidin riechendes Öl ab. Dasselbe wurde durch Ausschütteln mit Äther, dem etwas Alkohol zugesetzt war, von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, mit festem Kali getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers (Rohproduct etwa 10 *g*) unter gewöhnlichem Drucke destilliert. Hiebei gieng die Hauptmenge von 180 bis 190° über. Bei nochmaliger Destillation mit vorgelegtem Kalirohre erhielten wir die Hauptfraction von 183 bis 188° (187°) und einen nicht unbeträchtlichen Vorlauf von 120 bis 180°. Die Analyse der so erhaltenen, scheinbar ganz reinen Base ergab aber Zahlen, die nur annähernd mit den für Methylpentamethylendiamin berechneten übereinstimmten.

I. 0·1764 *g* Substanz lieferten 0·2126 *g* Wasser und 0·4056 *g* Kohlensäure.

II. 0·1498 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 31 cm^3 feuchten Stickstoff bei 741 *mm* Barometerstand und 19° C.

III. 0·1408 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 28·5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 742 *mm* Barometerstand und 19° C.

---

[1] Es wurden 31·47 cm^3 einer Salzsäure vom Titre 1 cm^3 = 0·1708 *g* HCl verbraucht; das entspricht 8·5 *g* Diamin.



In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_{16}N_2$
	I.	II.	III.	
C	62·71	—	—	62·07
H	13·39	—	—	13·80
N	—	23·19	22·71	24·14

Wir trockneten deshalb die Base nochmals über Natrium und destillierten wieder unter gewöhnlichem Drucke (Hauptfraction 186 bis 188°), erhielten aber bei der Analyse wieder nur annähernd stimmende Zahlen. Erst als wir im luftverdünnten Raume (13 *mm*) destillierten (Siedepunkt 78 bis 80°), erhielten wir das Diamin analysenrein.

0·2236 *g* lieferten bei der Verbrennung 0·2690 *g* Wasser und 0·5009 *g* Kohlensäure.

0·1497 *g* lieferten, nach Dumas verbrannt, 32·5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 22° C. und 752 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{16}N_2$
C	61·99	62·07
H	13·37	13·80
N	24·19	24·14

Bei der Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn bewirkten 0·0188 *g* Substanz, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 210 *mm* Paraffinöl. Daraus berechnetes Moleculargewicht (Constante für Toluol = 1269):

	Berechnet für $C_6H_{16}N_2$
113·6	116

Es scheint demnach, dass die Base nur unter vermindertem Drucke unzersetzt[1] destilliert. Wahrscheinlich zerfällt

[1] Analoge Beobachtungen rühren auch von Herries und Hega, Berl. Ber., *31*, 550 (1898) und *32*, 1191 (1899), sowie von Curtius und Clemm, Journal für prakt. Chemie, *62*, 207 und von Curtius und Steller, ebenda, *62*, 227 (1900) her.

sie bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke theilweise in Ammoniak und Methylpiperidin, mit welcher Annahme nicht nur die Analysenzahlen der unter gewöhnlichem Drucke destillierten Base (Stickstoff und Wasserstoff zu wenig, Kohlenstoff zu viel), sondern auch die Beobachtung übereinstimmt, dass nach jeder neuen Destillation ein nach Ammoniak und Methylpiperidin riechender Vorlauf erhalten wurde.

Das reine Methylpentamethylendiamin stellt eine wasserhelle, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche durchdringend nach Sperma und Piperidin riecht. Sie raucht schwach an der Luft, bildet mit Salzsäure Nebel und löst sich leicht in Alkohol und in Wasser, schwer in Äther. Das Chlorhydrat der Base konnte nicht ganz rein erhalten werden. Es hinterbleibt beim Abdunsten des mit Salzsäure genau neutralisierten Diamins als weiße, nicht krystallisierte, wachsähnliche Masse. An der Luft zerfließt es und gibt im Vacuum, über Schwefelsäure und festem Ätzkali getrocknet, nicht nur Wasser, sondern, wie es scheint, auch Chlorwasserstoff ab. Auch bei 110° nahm das Gewicht stetig ab. Die Chlorbestimmung des im Vacuum getrockneten[1] Chlorhydrates (aus der analysenreinen Base gewonnen) ergab 36·19% Chlor (berechnet auf $C_6H_{16}N_2 . 2HCl$ = 37·46% Chlor). In Wasser und absolutem Alkohol ist das Chlorhydrat sehr leicht löslich.

Durch Fällen der Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid konnte das

Chloroplatinat

als gelber, pulverig krystallinischer Niederschlag erhalten werden. Es wurde vom überschüssigen Platinchlorid durch Waschen mit Wasser befreit und im Vacuum getrocknet. Die Analysen ergaben:

I. 0·3382 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·1254 *g* Platin.

II. 0·3064 *g* Substanz ließen 0·1135 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_{16}N_2 . 2HCl . PtCl_4$
Pt	37·08	37·00	37·02

[1] Vollständige Gewichtsconstanz konnte nicht erreicht werden.

Das Chloroplatinat ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter in heißem Wasser löslich und scheidet sich aus der heiß gesättigten Lösung als feines Krystallpulver ab.

Das

Golddoppelsalz

ist in Wasser leicht löslich und konnte daher nur durch Abdunsten einer mit der berechneten Menge Goldchlorid versetzten Lösung des Chlorhydrates in Form braungelber, wohl ausgebildeter Krystalle erhalten werden. Dieselben wurden von der Mutterlauge abgesaugt, mit Wasser gewaschen, zerrieben und im Vacuum zum constanten Gewicht getrocknet. Beim Erhitzen auf 110° veränderte sich das Gewicht nicht mehr.

0·3317 *g* hinterließen beim Glühen 0·1642 *g* metallisches Gold.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{16}N_2 . 2\,HCl . 2\,AuCl_3$
Au.......	49·50	49·44

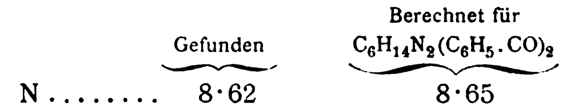
Zerrieben stellt das Golddoppelsalz ein feurig gelbes Pulver dar, das sich in Wasser, Alkohol und auch in Äther, dem etwas Alkohol zugefügt ist, leicht löst.

Dibenzoylmethylpentamethylendiamin.

Nach Schotten-Baumann benzoyliert, gibt die Base ein dickes Öl, aus welchem durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol das Benzoylderivat als lockeres Haufwerk feiner Nädelchen erhalten werden konnte. Die Substanz schmolz gegen 274°, nachdem bereits gegen 250° Sinterung eingetreten war. Die Analyse ergab:

0·1512 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 11·5 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 19° C. und 750 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:



	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{14}N_2(C_6H_5 . CO)_2$
N........	8·62	8·65

Zur Charakterisierung des Methylpentamethylendiamins eignen sich demgemäß am besten das relativ schwer lösliche Chloroplatinat und das auffallend hoch schmelzende Benzoylderivat.

β-Methylpiperidin.

Das nach der Reduction des Cyanids erhaltene alkoholische Destillat wurde mit Salzsäure genau neutralisiert,[1] hierauf eingedampft und das zurückbleibende braungefärbte Chlorhydrat im Vacuum getrocknet, dann mit Kalk verrieben und schließlich der trockenen Destillation unterworfen. Die hiebei erhaltene Base gieng bei nochmaliger Destillation von 120 bis 124°[2] als wasserhelle, nach Piperidin riechende Flüssigkeit über. Mit Salzsäure neutralisiert und mit Platinchlorid versetzt, gab sie erst nach einigem Stehen ein schön krystallisiertes Chloroplatinat (zu Büscheln vereinigte Nadeln), welches vacuumtrocken analysiert wurde.

0·1345 *g* hinterließen beim Glühen 0·0430 *g* metallisches Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2\,C_6H_{14}NCl.PtCl_4$
Pt	31·98	32·05

Dieses Platindoppelsalz lässt sich auch ohne Zersetzung bei 110° trocknen; in seinen Eigenschaften gleicht es vollständig dem von Stöhr[3] beschriebenen Chloroplatinat des β-Methylpiperidins.

Die bei einem zweiten Reductionsversuche neben Methylpentamethylendiamin erhaltene mit Alkohol flüchtige Base wurde nicht wie beim ersten Versuche durch Destillation mit

[1] Dazu wurden 7·4 cm^3 einer Salzsäure vom Titre 1 cm^3 = 0·1708 *g* HCl verbraucht; das entspricht ungefähr 3·5 *g* Methylpiperidin.

[2] Siedepunkt des β-Methylpiperidins; vergl. Hesekiel, Annalen, *247*, 67; Berl. Ber., *18*, 911 (Siedepunkt 124 bis 126° uncorr.) und Stöhr, Journal für prakt. Chemie.

[3] Stöhr, Journal für prakt. Chemie, *48*, 17.

gebranntem Kalk, sondern durch Kalilauge aus ihrem Chlorhydrat in Freiheit gesetzt, ausgeäthert und über metallischem Natrium getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers resultierende Rückstand wurde fractioniert. Die Hauptfraction, die von 110 bis 130° übergegangen war, lieferte beim Abdampfen mit verdünnter Salzsäure ein gut krystallisiertes Chlorhydrat, das nach dem Trocknen im Vacuum durch Umkrystallisieren aus Benzol in feinen, weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 171° erhalten wurde. Derselbe stimmt mit dem von Stöhr[1] angegebenen Schmelzpunkt vollständig überein.

0·0868 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten, nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt, 0·0916 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{13}N.HCl$
Cl	26·09	26·14

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass die bei der Reduction mit Natrium neben Methylpentamethylendiamin erhaltene Base identisch mit dem β-Methylpiperidin ist.

Es ist uns übrigens auch gelungen, direct aus dem Methylpentamethylendiaminchlorhydrat durch trockene Destillation das Methylpiperidinchlorhydrat — allerdings nur in schlechter Ausbeute — zu erhalten. Zu diesem Ende wurde das Chlorhydrat des Diamins aus einem kleinen Destillierkolben einer möglichst raschen trockenen Destillation unterworfen. Dabei blieb im Destillationsgefäße eine beträchtliche Menge eines dunkel gefärbten Harzes zurück. Das in die Vorlage herübersublimierte, von färbenden Verunreinigungen durchsetzte Rohproduct wurde mit starker Kalilauge aufgenommen und die freigemachte Base mit Wasserdampf abdestilliert. Beim Abdampfen des mit verdünnter Salzsäure neutralisierten Destillates blieb das Chlorhydrat als stark gefärbte, undeutlich krystallinische Masse zurück, die zunächst durch Digerieren ihrer

[1] Journal für prakt. Chemie, l. c.

wässerigen Lösung mit Thierkohle bei Wasserbadtemperatur von der Hauptmenge der färbenden Verunreinigungen befreit wurde. Die filtrierte Lösung lieferte beim Abdampfen ein nunmehr kaum gefärbtes Chlorhydrat, das zunächst im Vacuum über Ätzkali und Schwefelsäure getrocknet und schließlich aus Benzol umkrystallisiert wurde. Wir erhielten hiebei ein rein weißes, in feinen Nadeln gut krystallisiertes Chlorhydrat vom Schmelzpunkte 169°, nachdem bei 163° schwache Sinterung zu bemerken war. Die Analyse ergab:

0·1380 *g* lieferten, in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure mit Silbernitratlösung gefällt, 0·1464 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{13}N.HCl$
Cl	26·22	26·14

Zur Kenntnis des Idryls (Fluoranthen) und der Fluorenonmethylsäure (1)

von

Guido Goldschmiedt,
w. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1902.)

Der acidificierende Einfluss von Äthylendoppelbindungen im allgemeinen und auf den Wasserstoff benachbarter Methylengruppen insbesondere ist in den letzten Jahren von einer Reihe von Forschern, wie Markwald, Charon, J. Thiele, Henrich, W. Wislicenus studiert worden, und es ist auch wiederholt darauf hingewiesen worden, dass eine Doppelbindung nur einen geringen Einfluss auf die Beweglichkeit der Wasserstoffatome ausübe, während deren zwei die Methylengruppe so stark zu beeinflussen vermögen, dass in dem Atomencomplexe

$$-C=C-CH_2-C=C-$$

die $-CH_2$-Gruppe mindestens so reactionsfähig werde, wie es die Carbonylgruppe der Ketone sei.

So ist es z. B. Markwald[1] gelungen, Inden

CH_2

[1] Berl. Ber., *28*, 1501 (1895).

mit Benzaldehyd unter dem Einflusse von Natriumäthylat zu condensieren und bei Einwirkung von Amylnitrit, bei Gegenwart desselben Condensationsmittels, in Isonitrosoinden überzuführen. J. Thiele[1] hat gezeigt, dass auch Cyclopentadien

CH_2

durch Äthylnitrit und Natriumäthylat in sein Isonitrosoderivat, durch Äthylnitrat unter gleichen Umständen in Nitrocyclopentadien übergeführt werden könne, dass ferner der genannte Kohlenwasserstoff sich leicht mit Ketonen und Aldehyden condensiere, wodurch er die interessanten gefärbten Kohlenwasserstoffe entdeckte, deren einfachster Vertreter das Fulven

$C{=}CH_2$

ist.

Inden CH_2 und Fluoren CH_2

zeigen ein durchaus analoges Verhalten gegen die genannten Reagentien, wie Wislicenus[2] und Thiele[3] gezeigt haben, und dasselbe gilt nach Boes[4] vom Methylinden. Auch liefern Cyclopentadien nach Thiele,[5] Fluoren nach Weisgerber[6] leicht Kaliumverbindungen.

Wenig ist bekannt über die Reactionsfähigkeit des Methinwasserstoffs in Verbindungen, in welchen drei Äthylendoppel-

[1] Berl. Ber., *33*, 666 (1900).
[2] Berl. Ber., *33*, 771 (1900).
[3] Berl. Ber., *33*, 851 (1900).
[4] Berl. Ber., *35*, 1762 (1902).
[5] Berl. Ber., *34*, 68 (1901).
[6] Berl. Ber., *34*, 1659 (1901).

bindungen einer Methingruppe benachbart sind, in welcher daher die nachstehende Atomgruppierung vorkommt:

$$\begin{array}{l} -C=C\diagdown \\ -C=C-\!\!\!>CH; \\ -C=C\diagup \end{array}$$

auch ist die Zahl von Substanzen, in welchen diese Structurbedingung erfüllt ist, eine sehr beschränkte; in aliphatischen Verbindungen dürfte sie überhaupt nicht realisiert sein, hingegen liegt sie in dem Triphenylmethan und seinen Homologen vor. Schon vor einer Reihe von Jahren haben Hanriot und Saint Pierre,[1] ausgehend von der Überzeugung, dass die drei Phenylgruppen, vermöge ihres negativen Charakters acidificierend auf den Wasserstoff der Methingruppe wirken dürften, versucht, eine Kaliumverbindung dieses Kohlenwasserstoffs darzustellen; eine solche entsteht in der That, wenn das Metall mit demselben in einer indifferenten Atmosphäre auf 200° erhitzt wird; gleichzeitig scheint aber auch ein Isomeres gebildet zu werden, welche Kalium in einem Phenylkerne enthält. Durch Behandlung der Kaliumverbindung mit Benzylchlorid kann Benzyl in das Triphenylmethan eingeführt werden.

Das Triphenylmethan ist aber mit den Cyclopentadien, Inden und Fluoren insoferne nicht analog, als diese Kohlenwasserstoffe die Äthylenbindungen mit der $=CH_2$-Gruppe in cyclischer Verbindung enthalten, während dies bei der $\equiv CH$-Gruppe des Triphenylmethans nicht der Fall ist.

Die einzige bekannte Verbindung, in welcher eine solche Structureigenthümlichkeit nachgewiesen ist, d. h. in welcher eine $\equiv CH$-Gruppe mit drei Äthylendoppelbindungen in cyclischem Zusammenhange steht, dürfte der von mir[2] im Jahre 1877 im Stuppfett von Idria entdeckte Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{10}$ sein, den ich Idryl nannte, über dessen Entdeckung im Stein-

[1] Bull. soc. chim. (3), *1*, 774 (1889). In dieser Abhandlung theilen die Verfasser mit, dass sie auch beim Fluoren, Naphthalin und Anthracen die Bildung von Kaliumverbindungen constatieren konnten; die hierüber in Aussicht gestellten eingehenderen Mittheilungen sind aber nicht erfolgt.

[2] Berl. Ber., *10*, 2022 (1877) und Monatshefte für Chemie, *1*, 221 (1880).

kohlentheer kurz darauf Fittig und Gebhard[1] berichtet haben, welche Forscher ihn unter dem Namen Fluoranthen beschrieben haben; es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass dem Kohlenwasserstoffe nachstehende Structurformel zukomme:

C–H

Da ich von meinen früheren Arbeiten noch eine kleine Quantität eines Gemisches der Pikrinsäureverbindungen von Pyren und Idryl besaß, glaubte ich die zeitraubende Arbeit der Reindarstellung des seltenen Kohlenwasserstoffs nicht scheuen zu sollen, um der Frage näher treten zu können.

Bei den Versuchen, welche ich anstellte, um einerseits Oxalester, anderseits Benzaldehyd mit Idryl zu condensieren, wobei nach den Vorschriften verfahren wurde, welche sich Thiele, beziehungsweise W. Wislicenus für die analoge Behandlung des Indens und Fluorens bewährt hatten, konnte eine Einwirkung absolut nicht erzielt werden. In der Kälte blieben die Lösungen selbst nach langem Stehen ganz unverändert; wurde am Wasserbade erwärmt, so färbten sie sich wohl roth, doch konnte ein Condensationsproduct in keinem Falle isoliert werden, und es war ein leichtes den Kohlenwasserstoff nahezu quantitativ zurückzugewinnen.

Die Ursache, aus welcher die Reaction ausbleibt, dürfte jedenfalls sterischer Natur sein; dafür spricht vor allem, dass sich der Wasserstoff im Methin des Indenoxalesters, wie Thiele[2] fand, und im Fluorenoxalester, nach W. Wislicenus[3] Beobachtungen, noch reactionsfähig zeigt, indem Acyle und Alkyle eingeführt werden können. Vergleicht man die Structurformel des Idryls mit jener des Fluorenoxalesters, so fällt deren Ähnlichkeit sofort auf:

---

[1] Berl. Ber., *10*, 2141 (1877).

[2] Berl. Ber., *33*, 3395 (1900).

[3] Berl. Ber., *34*, 759 (1902).

Während aber im Idryl die an den Fünferring des Fluorens gebundene Seitenkette dadurch, dass sie mit dem benachbarten Benzolkerne cyclisch verbunden ist, keinerlei freie Beweglichkeit hat, besitzt die entsprechende Seitenkette des Fluorenoxalesters eine solche. Durch Ablenkung der Seitenkette dürfte in letzterem Platz geschaffen werden für den Eintritt weiterer Substituenten, während infolge der Fixation derselben im Idryl eine solche Ablenkung nicht möglich ist.

Ich habe den für vorstehend besprochene Versuche dargestellten Kohlenwasserstoff benützt, um die Kenntnis der aus ihm von Fittig und Gebhard,[1] sowie von Fittig und Liepmann[2] durch Oxydation erhaltenen

Fluorenonmethylsäure (1).

zu ergänzen. Die Säure wurde genau nach der Vorschrift der genannten Autoren dargestellt und zeigte in reinem Zustande den von diesen angegebenen Schmelzpunkt von 191 bis 192°.

Chlorid. Zur Bereitung desselben habe ich mich des Verfahrens bedient, dessen Vorzüge durch die Arbeiten H. Meyer's schon zur Genüge bekannt geworden sind, nämlich der Einwirkung von Thionylchlorid auf die Säure. Das Chlorid entsteht glatt, wenn man die Säure mit dem Reagens so lange im Sieden

[1] Annalen, *193*, 142 (1878).

[2] Annalen, *200*, 1 (1879).

erhält, bis sie sich gelöst hat. Der Überschuss von Thionylchlorid wurde mit der Wasserluftpumpe abgesaugt; es bleibt ein hellgelber krystallinischer Krystallkuchen zurück, der in heißem Benzol mit hellbrauner Farbe leicht in Lösung geht und sich beim Erkalten in aus kleinen hellgelben Nädelchen bestehenden Drusen abscheidet; die Krystalle wurden mit Petroleumäther gewaschen; ihr Schmelzpunkt liegt bei 140°.

Zur Analyse wurde das Chlorid mit verdünnter Lauge versetzt, mit Salpetersäure angesäuert, die abgeschiedene Fluorenoncarbonsäure abfiltriert und nach erfolgter Neutralisation mit Silberlösung (1 *cm*³ = 0·01668 *g*) titriert. Verbrauch an Silberlösung für 0·6859 *g* Substanz 27·8 *cm*³.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_7O_2Cl$
Cl	14·62	14·10

Äthylester. Das Chlorid wurde in absolutem Alkohol gelöst, gelinde erwärmt, dann Bariumcarbonat zur Neutralisation eingetragen und die Flüssigkeit im Vacuum eingedunstet. Aus verdünntem Weingeist schießt der Ester in langen, gelben, blätterigen Nadeln an, die bei 75 bis 76° schmelzen.

0·5233 *g* Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung 0·4857 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_7O_3(C_2H_5)$
OC_2H_5	18·11	17·85

Amid.[1] Das Chlorid wird in concentriertes wässeriges Ammoniak eingetragen; das hellgelbe Pulver färbt sich dabei

[1] In Beilstein's Handbuch, II, 1718 sind der Fluorenonmethylsäure (1) eine ganze Reihe von Derivaten zugesprochen, welche sich von der Fluorenonmethylsäure (5) ableiten; so das Amid, Nitril, Oxim und dessen Acetylderivat. Dieselben finden sich dann, bis auf das Nitril, an richtiger Stelle nochmals aufgeführt, doch ist für das Oxim an erster Stelle der von Wegerhoff (Annalen, *252*, 29) ermittelte Schmelzpunkt 272°, an zweiter Stelle der von Gräbe und Aubin (Annalen, *247*, 281) 263° beobachtete angegeben.

etwas dunkler, und geringe Erwärmung ist wahrnehmbar. Nach mehrtägigem Stehen wird filtriert und aus kochendem Alkohol, der die Substanz ziemlich schwer aufnimmt, umkrystallisiert; man erhält sie so in schönen, glänzenden, citronengelben Nädelchen, die bei 229 bis 230° schmelzen.

0·2083 *g* Substanz lieferten sei $t = 20°$ und $B = 736·7$ *mm* 11·8 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9NO_2$
N	6·27	6·28

Oxim. Dasselbe wird erhalten, wenn man die freie Säure oder auch das Natriumsalz der Fluorenonmethylsäure in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat erwärmt. Aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert, stellt es kleine, unter dem Mikroskope schön ausgebildet erscheinende Prismen dar, die kaum gelblich gefärbt sind und bei 230° unter stürmischer Zersetzung schmelzen.

Die Substanz löst sich in der Kälte schon sehr leicht in verdünnten Alkalien, in Ammoniak und Carbonaten; sie ist daher eine Säure und bildet nicht wie die *o*-Benzoylbenzoesäure und andere Ketocarbonsäuren, z. B. die im hiesigen Laboratorium untersuchte β-Benzoylpicolinsäure, γ-Benzoylnicotinsäure, β-Toluylpicolinsäure, β-Benzoylpicolinparacarbonsäure, ein Oximanhydrid.

Diese Ringschließung durch Wasserabspaltung aus Carboxyl und Isonitrogruppe findet jedenfalls ein Hindernis durch die Diphenylbindung.

0·2909 *g* Substanz lieferten bei $t = 16°$ und $B = 746·3$ *mm* 15 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9NO_3$
N	5·89	5·85

Wird das Oxim aus der Lösung in Ammoniak durch Säurezusatz abgeschieden, so fällt es als voluminöser und gelatinöser, einer Kieselsäuregallerte ähnlicher Niederschlag aus; auch die alkoholische Lösung gesteht beim Verdünnen mit Wasser zu einer Gallerte. Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Ammoniumsalzes als Gallerte aus.

Phenylhydrazon. Dasselbe entsteht sofort, wenn man zur alkoholischen warmen Lösung der Fluorenonmethylsäure (1) eine alkoholische Phenylhydrazinlösung hinzufügt; da die Säure in Alkohol schwer löslich ist, genügt es, sie in fein zerriebenem Zustande darin zu suspendieren und kurze Zeit zu kochen; es bildet sich sofort ein hellcitronengelber, aus kleinen, glänzenden Nadeln bestehender Niederschlag des Hydrazons, denn auch hier bildet sich, wie bei dem Oxim und wohl aus derselben Ursache kein Anhydrid (Lactazam), denn die Substanz ist in Carbonaten selbst in der Kälte löslich und wird auf Säurezusatz wieder ausgeschieden. Sie verändert sich auch nicht bei längerem Kochen mit Eisessig, in dem sie, wie in Alkohol, Benzol, Äther, Aceton sehr schwer löslich ist. Das Hydrazon schmilzt bei 230 bis 232° unter stürmischer Gasentwickelung.

0·4239 *g* Substanz gaben bei $t = 23°$ und $B = 750$ *mm* 33·5 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2O_2$
N..........	8·8	8·9

1-Aminofluorenon.

(Strukturformel: zwei Sechsringe, verbunden über CO, mit NH₂)

CO NH$_2$

5 *g* Fluorenonmethylsäureamid (1) wurden mit einer Bromlauge, welche bereitet war durch Auflösung von 7·5 *g* Kaliumhydroxyd in 100 cm^3 Wasser und Zusatz von 3·5 *g* Brom, übergossen; die Substanz löst sich zum größeren Theile auf, sie verändert zuvor ihre Beschaffenheit, indem sie gelatinös

wird. Nach dreistündigem Stehen wurde die Masse am Wasserbade erhitzt, wodurch die reichliche Ausscheidung einer gelben krystallinischen Substanz bewirkt wurde. Nachdem eine Probe des Filtrates beim Ansäuern keine Bromausscheidung zeigte, wurde filtriert und gewaschen. Der krystallinische gelbe Niederschlag schien zwar selbst unter dem Mikroskope homogen, aber sein Verhalten beim Erhitzen in der Capillare lehrte, dass er es keineswegs war. Er wurde mit nicht zu verdünnter Salzsäure in der Wärme extrahiert.[1] Aus der filtrierten erkaltenden Lösung schieden sich kleine, zu Drusen angeordnete, hellgelbe Nädelchen des Chlorhydrates aus; aus diesem wurde durch wässeriges Ammoniak die freie Base abgeschieden, welche, aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert, in schönen, langen, dunkelcitronengelben Nadeln anschießt.

Die Base schmilzt in vollkommen reinem Zustande bei 110°;[2] sie ist sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; auch Wasser nimmt beim Kochen sehr merkliche Mengen davon auf; alle Lösungen derselben sind intensiv gelb gefärbt. Die Substanz ist nahezu ohne Zersetzung destillierbar. Von der Analyse der freien Base konnte abgesehen werden, da Chlorhydrat und Chloroplatinat die richtigen Zahlen ergeben hatten.

Chlorhydrat. Das Salz ist viel heller gefärbt als die freie Base; es wird durch Wasser hydrolytisch gespalten, was sich

---

[1] Das bei der Reaction entstehende Nebenproduct wurde nicht untersucht. Es dürfte jenem analog sein, welches beim Hofmann'schen Abbau des isomeren Fluorenonmethylsäureamids (4) nach den Beobachtungen von Gräbe und Schestakow (Annalen, *184*, 314 [1894]) gebildet wird.

[2] Vor einigen Jahren hat Herr Freund (Monatshefte für Chemie, *17*, 395 [1896]) im hiesigen Laboratorium gelegentlich der Darstellung von *o*-Nitrodiphenylmethan aus *o*-Nitrobenzylchlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid bei einer allzu stürmisch verlaufenden Operation die Bildung eines Nebenproductes in geringer Menge beobachtet — einer gelb gefärbten Base, deren Schmelzpunkt bei 169° lag. Die Analyse stimmte scharf für die Formel $C_{13}H_9NO$, und es wurde damals zunächst die Ansicht ausgesprochen, es sei nicht unwahrscheinlich, diese Base könnte das damals noch unbekannte 1-Aminofluorenon sein. Es kann nun mit Sicherheit ausgesprochen werden, dass dies nicht der Fall ist, wofür auch schon einzelne Beobachtungen Freund's sprachen.

an der Farbenveränderung schon erkennen lässt; auch Alkohol zersetzt das Salz.

0·4330 *g* Substanz gaben 0·2665 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_9NO.HCl$
HCl......	15·64	15·75

Chloroplatinat. Wenn man der heißen Lösung des Chlorhydrates in Salzsäure Platinchlorwasserstoffsäure zusetzt, so fällt das Chloroplatinat beim Erkalten in schönen, dunkler gelb gefärbten Nadeln aus, als es jene des Chlorhydrates sind.

0·1959 *g* des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0·0474 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{13}H_{10}NO)_2PtCl_6$
Pt........	24·20	24·36

1-Oxyfluorenon.

Diese Verbindung, welche schon von Staedel[1] aus symmetrischem Di-*o*-Amidobenzophenon durch Diazotieren und Zersetzung des Diazosalzes durch kochendes Wasser erhalten worden ist, entsteht in quantitativer Ausbeute aus 1-Aminofluorenon, wenn man genau nach der Vorschrift, welche Gräbe und Schestakow[2] für die Darstellung des 4-Oxyfluorenons aus der entsprechenden Aminoverbindung empfohlen haben, diazotiert.

Das gereinigte Product entspricht genau dem Staedel'schen Körper. Der Schmelzpunkt liegt bei 115°; die schönen, intensiv

[1] Berl. Ber., *28*, 111 (1893).

[2] L. c. 315.

gelb gefärbten Nadeln des Oxyketons lösen sich in kalter concentrierter Schwefelsäure mit weinrother Farbe und fallen auf Wasserzusatz wieder aus. Mit Kalilauge übergossen färben sich die Krystalle orangeroth, lösen sich beim Erwärmen auf und fallen beim Erkalten in den glitzernden rothgelben Blättchen der Kaliumverbindung aus, die beim Verschmelzen mit Kalihydrat bis zur Entfärbung der Schmelze Phenylsalicylsäure liefert (Schmelzpunkt 159°, Eisenreaction). Aus verdünnten alkalischen Lösungen des Oxyketons wird es durch Kohlendioxyd ausgefällt.

Über Nitrile der Pyridinreihe

von

Dr. **Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1902.)

Lässt man Thionylchlorid bei höherer Temperatur auf Picolinsäureamid einwirken, so tritt, wie ich vor kurzem mitgetheilt habe,[1] nach der Gleichung:

$$C_5H_4N{-}CONH_2 + SOCl_2 = C_5H_4N{-}CN + SO_2 + 2\,HCl$$

Bildung von α-Cyanpyridin ein.

Bei der Anwendung derselben Reaction auf die isomeren Pyridincarbonsäureamide zeigt es sich, dass man auch β- und γ-Cyanpyridin in gleicher Weise erhalten kann, und auch in der Chinolinreihe versagt dieses Verfahren nicht, wie sich an dem Beispiele des Cinchoninsäureamids constatieren ließ.

Sind sonach in qualitativer Beziehung die Resultate für die drei Reihen von Pyridinabkömmlingen die gleichen, so lässt sich anderseits in Bezug auf die Ausbeuten an Nitril ein wesentlicher Unterschied in der Richtung constatieren, dass es zwar leicht gelingt, das α-Cyanpyridin und γ-Cyanchinolin in größerer Menge darzustellen, dagegen die Erzielung einer befriedigenden Ausbeute an β-Cyanpyridin durchaus nicht bewirkt, das γ-Cyanpyridin aber überhaupt nur durch große

[1] Monatshefte für Chemie, *23*, (1902).

Opfer an Material in zu seiner Charakterisierung genügender Menge beschafft werden konnte.

Es liegt nahe, das verschiedenartige Verhalten der einzelnen Typen mit der mehr oder weniger ausgeprägten Acidität der entstehenden Nitrile in Beziehung zu stellen, namentlich da letztere auch für die Isolierbarkeit der Cyanide von ausschlaggebender Wichtigkeit ist. Während nämlich das α-Cyanpyridin I

I (Pyridinring, N, CN) II (Chinolinring, N, CN)

und das γ-Cyanchinolin II sich aus saurer Lösung mittels Äther oder Chloroform extrahieren lassen, können das β-Cyanpyridin III

III (Pyridinring, N, CN) IV (Pyridinring, N, CN)

und das γ-Cyanpyridin IV nur aus stark mit Alkali übersättigter Lösung ausgeschüttelt werden.

Dabei werden neben den gesuchten Nitrilen in den beiden letzteren Fällen große Mengen Säureamid (neben anderen nicht näher untersuchten, zum Theile schwefelhaltigen Producten) zurückgewonnen. Das Säureamid ist offenbar aus intermediär gebildetem Cyanid nach dem Schema:

$$C_5H_4N{-}CN + 2\,HCl = C_5H_4N{-}CCl_2NH_2$$

$$C_5H_4N{-}CCl_2NH_2 + H_2O = C_5H_4N{-}CO{-}NH_2 + 2\,HCl$$

regeneriert worden, denn die Reactionsflüssigkeit ist (nach dem Abfiltrieren von Harz und NH_4Cl) vollkommen klar, während weder Nicotinsäureamid, noch Isonicotinsäureamid oder deren Chlorhydrate in $SOCl_2$ löslich sind.

Dampft man das überschüssige Thionylchlorid im Vacuum ab, so bleibt eine dunkel gefärbte, halbfeste Masse zurück, welche auf Wasserzusatz unter starker Salzsäureentwickelung in Lösung geht und nach Zusatz von überschüssiger Kalilauge reichliche Mengen von Säureamid liefert.

Das Zwischenproduct dieser Reaction entspricht offenbar dem von Pinner und Klein[1] durch Einleiten von HCl in eine Lösung von Benzonitril in trockenem Äther, beziehungsweise dem in ähnlicher Weise von Engler[2] mittels HBr erhaltenen Phenyldichlor(dibrom)acetamid:

$$C_6H_5—CCl_2NH_2,$$

welche Substanzen die analoge Zersetzung durch Wasser erleiden.

Ebenso wie Nicotinsäure und Isonicotinsäure regeneriert auch die Cinchoninsäure Säureamid, aber nur in geringer Menge, während Picolinsäureamid nicht aufgefunden werden konnte; es wirkt also wahrscheinlich der negative α-ständige Pyridinstickstoff, respective der Benzolkern des Chinolins, der Addition der Salzsäure entgegen.

Was die Details der Darstellungsweise dieser Nitrile anbelangt, so hat es sich gezeigt, dass die Ausbeuten wesentlich verbessert werden, wenn man für eine möglichst feine Vertheilung des Säureamids sorgt; man kann alsdann in offenen Gefäßen arbeiten, während die Harzbildung auf ein Minimum beschränkt ist. Diese feine Vertheilung lässt sich in elegantester Weise dadurch bewirken, dass man das Gemisch von Säureamid und Salmiak verwendet, das beim Eingießen des Säurechlorids in concentriertes NH_3 und Eindampfen erhalten wird.

---

1 Ber., *10*, 891 (1877).

2 Ann., *149*, 307 (1869).

Man hat weiter dabei den sehr großen Vortheil, die Säureamide nicht isolieren zu müssen, was im Falle des Nicotinsäure- und Isonicotinsäureamids, welche sich nur äußerst schwer ausschütteln lassen und aus den Estern in verlustreicher Weise dargestellt werden müssten, von großem Werte ist.

Nicht allein durch Thionylchlorid lässt sich die Dehydratisierung der Pyridincarbonsäureamide bewirken, sondern auch durch andere wasserentziehende Mittel, namentlich Phosphorpentoxyd. Allein auch bei Anwendung dieses Reagens konnten nur α-Cyanpyridin und γ-Cyanpyridin in guter Ausbeute erhalten werden, während β-Cyanpyridin nur in geringer Menge und γ-Cyanpyridin nur spurenweise gebildet wird.

Experimentelles.

Zur Darstellung des α-Cyanpyridins.

Wie durch in mannigfacher Weise variierte Versuche festgestellt werden konnte, erhitzt man zur Darstellung des Picolinsäurenitrils am vortheilhaftesten das bei 100° getrocknete, staubfein geriebene Gemisch von Picolinsäureamid und Salmiak, das erhalten wird, wenn die durch Eintragen von einem Theile Picolinsäurechlorid in fünf Theile concentriertes NH_3 nach 24stündigem Stehen gewonnene Lösung eingedampft wird, mit der zehnfachen Menge $SOCl_2$ auf dem Wasserbade.

Wegen der großen Flüchtigkeit des Cyanpyridins ist die Verwendung eines eingeschliffenen Rückflusskühlers, welcher durch einen mit Chloroform oder CCl_4 beschickten Peligot geschlossen wird, unerlässlich.

Nachdem die Flüssigkeit einige Stunden gekocht hat, ist ihr Siedepunkt soweit gestiegen, dass sie bei Wasserbadtemperatur nicht mehr zum Sieden gebracht werden kann. Man erhitzt weiter auf 100°, im ganzen 6 bis 8 Stunden, lässt dann erkalten und gießt, ohne das überschüssige Thionylchlorid zu entfernen, das Reactionsproduct auf die zehnfache Menge Eis.

Nachdem letzteres geschmolzen ist, filtriert man von ein wenig Harz und fügt das Chloroform aus dem Peligot hinzu, stumpft einen Theil der Säure durch Sodalösung ab und schüttelt im Scheidetrichter. Die abgetrennte Chloroformschichte

wird bis auf einen kleinen Rest abdestilliert und das Destillat, welches mitübergegangenes Cyanpyridin enthält, zum neuerlichen Ausschütteln benützt. Die vereinten Rückstände von vier Extractionen werden bei gelinder Temperatur von dem Reste des Chloroforms befreit und entweder durch Impfen oder (weniger sicher) durch Einstellen in eine Kältemischung zum Erstarren gebracht. Man presst den strahligen Krystallkuchen auf einer gekühlten Thonplatte ab und löst nochmals in wenig Äther. Gewöhnlich bleibt dann ein geringer Rückstand (Kyaphenin des Pyridins?) vom Schmelzpunkte 188 bis 190° zurück. Das Filtrat hinterlässt beim langsamen Eindunsten das Nitril in schönen langen Nadeln vom Schmelzpunkte 26°.

Mittels Phosphorpentoxyd wird in ähnlich befriedigender Ausbeute (z. B. 1·8 *g* reines Nitril aus 4 *g* Säureamid) das α-Cyanpyridin gewonnen, wenn man das Amid (4 *g*) mit P_2O_5 (20 *g*) innig mischt und in einer geräumigen Retorte mit directer Flamme rasch erhitzt, bis die Masse unter Aufschäumen verkohlt. Das enstandene Nitril destilliert zum größten Theile ab, der Rest kann durch Ätherextraction des Retortenrückstandes gewonnen werden.

Das so gewonnene Product ist nicht ganz rein, besitzt vor allem nicht den angenehmen Geruch des reinen Nitrils; es kann aber leicht durch wiederholtes Umkrystallisieren und Abpressen von seinen Verunreinigungen befreit werden.

β-Cyanpyridin.

Zur Darstellung dieser Substanz mittels $SOCl_2$ wird in ganz gleicher Weise vorgegangen, wie für das Isomere angegeben; nur empfiehlt es sich hier, die Reactionsdauer abzukürzen (4 bis 5 Stunden). Das Reactionsproduct wird erst in saurer Lösung ausgeschüttelt, wobei Verunreinigungen entfernt werden, dann alkalisch gemacht und wieder einigemale mit Chloroform extrahiert. Der Rückstand vom abdestillierten $CHCl_3$ enthält neben viel Säureamid das gesuchte Nitril. Man verreibt mit trockenem Äther, filtriert und destilliert den Ätherrückstand. Bei 240 bis 245° geht das Nicotinsäurenitril über und erstarrt beim Abkühlen rasch zu farblosen, bei 50° schmelzenden Krystallen.

Das β-Cyanpyridin ist bereits durch eine Untersuchung von O. Fischer[1] bekannt, aber nur kurz beschrieben worden. Fischer fand für sein durch Destillieren einer Mischung von pyridinsulfonsaurem Natron mit Cyankalium erhaltenes Product den Schmelzpunkt 48 bis 49°; eine Siedepunktsbestimmung wurde nicht ausgeführt. Die Angaben Fischer's in Bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse der Substanz konnten bestätigt werden. In festem Zustande und in der Kälte ist das β-Cyanpyridin geruchlos. Geschmolzen und erwärmt riecht es, ähnlich seinem Isomeren, etwa wie Benzoesäureester.

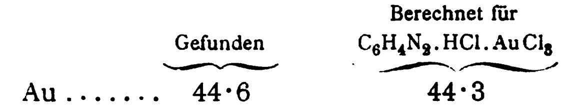
Das schon von Fischer erwähnte Platindoppelsalz (gelbrothe Krystallwarzen, leicht in Salzsäure löslich) verkohlt bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen.

Das in üblicher Weise dargestellte Golddoppelsalz krystallisiert wasserfrei in hellgelben, concentrisch gruppierten, leicht löslichen Nadeln vom Schmelzpunkte 196 bis 198°.

Die Analyse spricht für das Vorliegen eines normalen Salzes.

0·422 *g* Substanz hinterließen beim Glühen 0·1886 *g* Au.

In 100 Theilen:



	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4N_2.HCl.AuCl_3$
Au	44·6	44·3

Zur sicheren Identificierung meines Productes mit dem Fischer'schen β-Cyanpyridin habe ich mir letzteres nach der Methode des Entdeckers dargestellt, aber an Stelle von Cyankalium entwässertes gelbes Blutlaugensalz genommen; das so in geringer Ausbeute erhaltene Nitril zeigte sich in jeder Hinsicht mit dem mittels $SOCl_2$ erhaltenen identisch und zeigte namentlich auch eine durch Zusammenschmelzen gleicher Mengen der beiden Präparate erhaltene Probe nach dem Erstarren den unveränderten Schmelzpunkt 49 bis 50°.

γ-Cyanpyridin.

Sind schon die Ausbeuten an Nicotinsäurenitril sehr spärliche (es wurden z. B. aus 14 *g* Nicotinsäurechlorid 3·2 *g*

[1] Ber., *15*, 63 (1882).

Nitril erhalten), so ist die Darstellung des γ-Cyanpyridins, wenigstens unter den bis jetzt eingehaltenen Bedingungen, in quantitativer Hinsicht durchaus unbefriedigend. Es gelangten im ganzen 43 *g* Isonicotinsäure zur Verwendung, von denen 17 *g* in Form reinen Säureamids, der Rest in der oben beschriebenen Weise als Amid-Salmiakmischung verarbeitet wurde. Das Verfahren war genau das bei der Nicotinsäure angewandte. Erhalten wurde knapp 3 *g* des gesuchten Nitrils, das farblose Krystalle bildet (aus Chloroform), die bei 83° schmelzen und in der Wärme den charakteristischen Nitrilgeruch zeigen. Die Substanz ist unzersetzt flüchtig und durch concentrierte Salzsäure ziemlich leicht verseifbar, was im Hinblicke auf das später zu beschreibende Verhalten des γ-Cyanchinolins bemerkenswert erscheint.

0·220 *g* wurden im Einschlussrohre mit 1 cm^3 concentrierter Salzsäure 3 Stunden lang auf 110 bis 120° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz überschüssiger Kalilauge durch Abdestillieren von Ammoniak befreit und letzteres in titrierter Schwefelsäure aufgefangen. Gefunden 0·0356 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
NH_3	16·2	16·4

Der Destillationsrückstand wurde mit Essigsäure angesäuert und siedend mit Kupferacetat versetzt. Das abgeschiedene grüne Kupfersalz lieferte nach dem Zersetzen mit SH_2 reine Isonicotinsäure vom Schmelzpunkte 315°.

Das Platindoppelsalz bildet glänzende rothgelbe Nadeln, die gegen 300° unter Zersetzung schmelzen.

Das Chloraurat des γ-Cyanpyridins bildet hellgelbe gefiederte Nadeln, leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure, vom Schmelzpunkte 208 bis 210°.

0·3289 *g* verloren beim Trocknen bei 100° nichts an Gewicht.

Nach dem Glühen hinterblieben 0·1446 *g* Gold.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Au	43·99	44·3

Durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd konnten nur Spuren von γ-Cyanpyridin aus dem Amid erhalten werden; Nicotinsäureamid lieferte wenigstens so viel Nitril, dass seine Bildung durch Schmelzpunktsbestimmung und Darstellung des Chloraurates constatiert werden konnte. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass das Gemisch des Amids (2*g*) und des P_2O_5 (8*g*) in einem oben capillar ausgezogenen Einschmelzrohre im Metallbade bis zum Aufschäumen und Dunkelwerden der Masse erhitzt wurde. Das erkaltete Reactionsproduct wurde in Sodalösung aufgenommen, filtriert, mit Ätzkalilösung übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt.

γ-Cyanchinolin.

Die Darstellung dieses Productes geschieht ganz nach der für das α-Cyanpyridin gegebenen Vorschrift. Die Ausbeuten sind sowohl mit $SOCl_2$ als auch mit P_2O_5 befriedigend; so wurden z. B. aus 10 *g* Cinchoninsäure mittels Thionylchlorid 5·2 *g* reines Nitril gewonnen.

Das γ-Cyanchinolin bildet farblose Krystalle (aus Chloroform) die bei 95° schmelzen. Sein Dampf besitzt den angenehmen Geruch der Cyanpyridine. Die Substanz ist fast ebenso leicht flüchtig wie die entsprechenden Pyridinderivate; erwärmt man eine Probe zwischen zwei Uhrgläsern längere Zeit auf eine unterhalb des Schmelzpunkts liegende Temperatur, so kann man sie in Form langer wolliger Nadeln sublimieren. Diese große Dampftension des Nitrils ist wohl auch die Erklärung für die bemerkenswerte Erscheinung, dass der »Siedepunkt« derselben bei 240 bis 245° liegt, das heißt, dass die Substanz nicht eigentlich siedet, sondern schon bei einer unterhalb des zu erwartenden Kochpunktes liegenden Temperatur sich rasch verflüchtigt.

Das Platindoppelsalz bildet große rothgelbe Krystalle, die kein Krystallwasser besitzen und in verdünnter Salzsäure ziemlich leicht löslich sind. Beim Erhitzen verkohlt das Salz, ohne einen eigentlichen Schmelzpunkt zu zeigen.

0·312 *g* hinterließen beim Glühen 0·08424 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Pt...........	27·0	27·1

Das Goldsalz bildet kleine, schwer lösliche Nädelchen vom Schmelzpunkte 232°. Es ist wasserfrei und von normaler Zusammensetzung.

0·4126 *g* hinterließen beim Glühen 0·1646 *g* Gold.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Au..........	39·9	39·8

Verseifung des γ-Cyanchinolins.

Sehr bemerkenswert ist die Beständigkeit des γ-Cyanchinolins gegen verseifende Mittel. Als eine Probe 6 Stunden lang mit concentrierter Salzsäure auf 180° erhitzt worden war, hatte sich auch nicht eine Spur von Salmiak, beziehungsweise Cinchoninsäure gebildet, und das Nitril konnte völlig unverändert zurückgewonnen werden, wie dies auch durch eine Stickstoffbestimmung controliert wurde.

0·201 *g* Substanz gaben bei 741 *mm b* und 29° *t* 34·7 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
N...........	18·3	18·2

Auch gegen Kalilauge ist das Nitril sehr resistent; erhitzt man es aber mehrere Stunden mit alkoholischer KOH auf 160°, so lässt sich nunmehr durch Verseifung entstandene Cinchoninsäure in Form ihres charakteristischen indigoblauen Kupfersalzes nachweisen.

Man wird nicht fehl gehen, wenn man sterische Behinderung für diese erschwerte Verseifbarkeit des Nitrils zur Erklärung heranzieht, namentlich im Hinblicke darauf, dass auch das dem γ-Cyanchinolin:

CN

N

analog constituierte α-Cyannaphtalin:

sehr viel schwerer verseifbar ist[1] als Benzonitril und β-Naphtoesäurenitril:

Es ist beabsichtigt, das voraussichtlich ebenfalls erhältliche Chinaldinsäurenitril nach dieser Richtung zu untersuchen.

Bei Gelegenheit der vorliegenden Arbeit wurde auch eine Anzahl von Goldsalzen verschiedener Pyridinderivate zu Vergleichszwecken dargestellt, welche in der folgenden Tabelle zugleich mit einigen früher dargestellten Chlorauraten verzeichnet sind.

Goldsalz der			
Py-α-Reihe	Py-β-Reihe	Py-γ-Reihe	(Chinolin)-Py-γ-Reihe
Picolinsäure Schmelzp. 200°	Nicotinsäure (207°)	Isonicotinsäure 219°	Cinchoninsäure 242°
Picolinsäureamid (sintert bei 215°)	Nicotinsäureamid 205°	Isonicotinsäureamid 185°	Cinchoninsäureamid 238°
α-Cyanpyridin 190°	β-Cyanpyridin 196 bis 198°	γ-Cyanpyridin 208 bis 210°	γ-Cyanchinolin 232°

Die Goldsalze der Nitrile schmelzen sonach durchgängig um 10° niedriger als die Aurate der zugehörigen Säuren.

Die Darstellung von Nitrilen der Polycarbonsäuren nach dem Thionylchlorid-Verfahren ist in Angriff genommen.

[1] Merz und Mühlhäuser, Ber., *3*, 709 (1870); Bössneck, Ber., *16*, 639 (1883); Bamberger und Philip, Ber., *20*, 242 (1887).

Über die Umwandlung von Hydrazonen in Oxime

von

Dr. **Hugo Ludwig Fulda.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1902.)

Über das Verhalten der Oxime bei der Einwirkung von Phenylhydrazin liegen in der Literatur bereits Angaben vor. In einzelnen Fällen konnte ein Austausch der Oximidogruppe $=N.OH$ gegen den Phenylhydrazinrest $=N.NHC_6H_5$ constatiert werden, und wurde diese Beobachtung zur Constitutionsbestimmung insoferne herangezogen, als man die Nitroso- von den Isonitrosoverbindungen dadurch zu unterscheiden versuchte, dass letztere diesen Austausch zulassen, die ersteren aber nicht.

Just[1] hat auf diese Weise durch Erhitzen der Componenten im Ölbade ohne Lösungsmittel auf 100 bis 150° Methylphenylacetoxim und Diphenylacetoxim in die entsprechenden Hydrazone umgewandelt. Pechmann[2] hat durch Erwärmen von Acetonoxim mit überschüssigem Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung dasselbe in das Osazon des Methylglyoxals übergeführt, eine Verbindung, die nur dem Austausch der vorhandenen Oximidogruppe gegen den Phenylhydrazinrest und gleichzeitiger Einwirkung eines zweiten Molecüls Phenylhydrazin seine Entstehung verdanken kann. In einer kurzen Notiz berichtet Pechmann auch über die unter denselben

[1] Just, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XIX, 1205 (1886).

[2] Pechmann, ebenda, XX, 2543 (1887).

Bedingungen durchgeführte Umwandlung von Benzaldoxim in Benzaldehydhydrazon, des Nitrosophenols und des Nitrosodimethylanilins, welche in diesem Falle als Isonitrosoverbindungen reagieren, in die entsprechenden Hydrazone. Minnuni und Caberti[1] berichten ausführlicher über die Umwandlung der beiden stereoisomeren Benzaldoxime durch Einwirkung von Phenylhydrazin in dasselbe Hydrazon und Minnuni und Corselli[2] über die Überführung des α- und β-Anisaldoxims in das Hydrazon des Anisaldehyds, des α- und β-Cuminaldoxims in das Cuminaldehydhydrazon und des α- und β-Metanitrobenzaldehydoxims in das Hydrazon des Metanitrobenzaldehyds. Die Reaction verläuft zumeist ganz glatt, wenn man äquimoleculare Mengen der beiden Componenten auf dem Wasserbade erhitzt, nur beim α-Metanitrobenzaldoxim musste in alkoholischer Lösung gearbeitet werden. Auch Oximäther sind imstande, ihre substituierte Oximidogruppe gegen den Phenylhydrazinrest auszutauschen.[3] Die Benzyläther des α- und β-Benzaldoxims und die Methyläther des α-Benzaldoxims und des α-Anisaldoxims ergaben, und zwar die beiden erstgenannten bei 80 bis 100°, die letztgenannten bei 150 bis 160° Hydrazone. Ebenso ließen sich auch die Benzoylderivate[4] des α-Benzaldoxims, des α-Anisaldoxims und des α-Metanitrobenzaldoxims in die Hydrazone der betreffenden Aldehyde, durch mehrstündiges Erwärmen der Benzoylaldoxime mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, überführen. Das Verhalten der Benziloxime gegen Phenylhydrazin wurde ebenfalls von Minnuni in Gemeinschaft mit Ortoleva[5] untersucht, und es hat sich ergeben, dass sowohl γ- (jetzt β- genannt) als auch α-Benzilmonoxim bei circa 120° mit zwei Molecülen Phenylhydrazin reagieren unter Bildung des Benzilosazons. α-Benzildioxim gibt bei 150 bis 160° mit Phenylhydrazin nur sehr geringe Mengen von Osazon, und bei 170° entsteht gar kein Osazon, sondern nur eine additionelle Verbindung des β-Benzildioxims (bei der gegebenen

[1] Minnuni und Caberti, Gazz. chim., XXI, 136 bis 142 (1891).
[2] Minnuni und Corselli, ebenda, XXII, 2, 139 bis 149 (1892).
[3] Minnuni und Corselli, Gazz. chim., XXII, 2, 149 bis 164 (1892).
[4] Minnuni und Corselli, ebenda, 164 bis 173 (1892).
[5] Minnuni und Ortoleva, ebenda, 183 bis 190 (1892).

Temperatur durch Umlagerung aus dem α-Dioxim entstanden) mit einem Molecül Phenylhydrazin. Auwers und Siegfeld[1] haben ergänzend zu den Angaben Minnuni's und Ortoleva's gefunden, dass α-Benzilmonoxim in schwach essigsaurer alkoholischer Lösung schon bei 40° mit Phenylhydrazin unter Bildung des Oximhydrazons reagiert, während das γ-Benzilmonoxim bei dieser Temperatur nicht angegriffen wird und bei höherer Temperatur — auf dem Wasserbade — zum größten Theil verharzt; dass aber gleichzeitig auch etwas Benzilosazon entsteht, wenn man ohne Zusatz von Essigsäure arbeitet; es findet aber reichliche Osazonabscheidung statt, wenn man das γ-Monoxim mit der äquimolecularen Menge salzsauren Phenylhydrazin kocht. Kolb[2] hat durch sieben- bis achtstündiges Kochen von Phenylhydrazin mit der essigsauren alkoholischen Lösung des Dioxims des Methylphenyldiketons das Hydrazoxim dieses Ketons in geringer Ausbeute erhalten. Bei der Aufsuchung des dieser Verbindung

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5-C & \text{———} & C-CH_3 \\ \| & & \| \\ NNHC_6H_5 & & NOH \end{array}$$

isomeren Hydrazoxims, dem

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5-C & \text{——} & C-CH_3 \\ \| & & \| \\ NOH & & NNHC_6H_5 \end{array}$$

hat Kolb, indem er die Versuchsbedingungen, unter denen er Phenylhydrazin auf das Isonitrosoketon einwirken ließ, vielfach variierte, constatieren können, dass in saurer Lösung der Phenylhydrazinrest den Oximrest sehr leicht verdränge. Auch hat Minnuni[3] aus dem Dibenzalketoxim durch Erhitzen desselben mit Phenylhydrazin im Paraffinbade auf 150° in geringer Ausbeute Dibenzalhydrazon erhalten. Endlich hat Zink[4] aus dem Naphtalidmethylphenylketoxim, indem er die mit Eisessig

---

[1] Auwers und Siegfeld, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XXV 2598 (1892) und XXVI, 789 (1893).

[2] Kolb, Ann., 291, 288 (1896).

[3] Minnuni, Gazz. chim., XXIX, 2, 397 (1899).

[4] Zink, Monatshefte für Chemie, *22*, 831 (1901).

versetzte alkoholische Lösung desselben drei Tage mit drei Molecülen Phenylhydrazin stehen ließ, das Hydrazon dieses Ketons dargestellt und diesen Umstand als Argument für die normale Structur dieses Hydrazons herangezogen.

Zink hat nun an diesem von ihm zuerst dargestellten Ketone die interessante Beobachtung gemacht, dass sich auch umgekehrt das Hydrazon desselben durch mehrstündiges Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholisch wässeriger Lösung wieder in das Oxim zurückverwandeln lasse. Angaben über derartige Verdrängung von Atomgruppen durch die Oximidogruppe finden sich, wenn auch spärlich, in der Literatur bereits vor. So haben Auwers und Siegfeld[1] durch mehrtägige Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin in der Kälte auf das Benzildianil das Benziloximanil, aus dem Benzilditolyl das Benziloximtolyl erhalten, Körper, die ihre Entstehung nur der Verdrängung des einen Anilin-, beziehungsweise Tolylrestes durch die Isonitrosogruppe verdanken. In letzter Zeit hat Börnstein[2] die Verdrängung der Tolylimidgruppe durch die Oximidogruppe beim *p*-Tolylamido-*p*-Toluchinonmonotolylimid $CH_3—(C_7H_7NH)(C_7H_7N=)C_6H_2(=O)$ beobachtet, wenn er die Imidbase mit Hydroxylaminchlorhydrat mit oder ohne Natriumcarbonat in alkoholischer Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade kochte.

Eine der Zink'schen Beobachtung ganz analoge Umwandlung von Hydrazon in Oxim durch Austausch des Phenylhydrazinrestes durch die Isonitrosogruppe deutet Kolb[3] in der bereits citierten Arbeit an. Er erhielt nämlich bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf das Monohydrazon des Methylphenyldiketons wohl der Hauptsache nach, wie schon erwähnt, das Hydrazoxim, daneben aber auch etwas Dioxim.

Es handelte sich nun, die substituierende Kraft der Isonitrosogruppe gegen den Phenylhydrazinrest durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf die verschiedenen Hydrazone

[1] Auwers und Siegfeld, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XXV, 2598 (1892).

[2] Börnstein, ebenda, XXXIV, 4348 (1901).

[3] Kolb, Liebig's Ann., *291*, 287 (1896).

näher zu studieren, um zu erkennen, ob sich hiebei Gesetzmäßigkeiten ableiten ließen.

Mit dieser Aufgabe wurde ich von Herrn Prof. Goldschmiedt betraut. Gleich vorweg sei erwähnt, dass sich Gesetzmäßigkeiten nicht ergaben, dass vielmehr dieser Ersatz ziemlich regellos erfolgt, eine consequente Beeinflussung der Reaction durch den allgemeinen Charakter der Verbindung an und für sich durch vorhandene Substituenten, beziehungsweise deren Stellung zur Hydrazingruppe wenigstens aus dem bisher gewonnenen experimentellen Materiale leider nicht sichergestellt werden konnte; doch wird beabsichtigt, diese Reaction noch weiter zu verfolgen.

Die im Nachstehenden mitgetheilten Versuche, welche vorläufig nur auf Hydrazone von Ketonen und Aldehyden, deren Oxime gut charakterisiert und leicht isolierbar sind, ausgedehnt wurden, sind alle nach einer Schablone ausgeführt, und es ist nicht gerade unwahrscheinlich, dass der Austausch der beiden Gruppen auch in Fällen, in denen er bisher nicht gelungen, bei entsprechender Variation der Versuchsbedingungen doch erfolgt. Diese Erweiterung der Untersuchung soll noch späterhin durchgeführt werden.

Das Hydrazon wurde in Alkohol gelöst, mit der in wenig Wasser gelösten, circa dreifach molecularen Menge von Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Abscheidung des gebildeten Oxims erfolgte meist in der Weise, dass das ganze Reactionsproduct im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockene gebracht und aus dem Trockenrückstande das Oxim mit Äther extrahiert wurde.

Dieser Operation wurden die Hydrazone von Aldehyden und Ketonen der Fettreihe und cyclische Aldehyde und Ketone unterworfen.

I. Als Vertreter der Fettaldehyde wurde das Önanthol gewählt, weil es eines der wenigen Fettaldehyde ist, welches ein festes krystallisiertes Oxim liefert. Eine Einwirkung des Hydroxylaminchlorhydrates auf das Önantholhydrazon konnte auch nach zehnstündigem Erhitzen — auch wenn ein großer Überschuss von Hydroxylaminchlorhydrat genommen wurde —

nicht nachgewiesen werden, und durch den Siedepunkt wurde constatiert, dass unverändertes Önantholhydrazon zurückgewonnen worden war.

Die übrigen Oxime der einfachen Fettaldehyde sind zum Theil flüssig wie die Hydrazone selbst, zum Theil noch nicht charakterisiert, weshalb vorläufig auf ein weiteres Studium in dieser Körperclasse verzichtet wurde.

II. *α*) Benzaldehydhydrazon erwies sich gegen salzsaures Hydroxylamin sehr beständig. Bei dieser Substanz wurde die Umsetzung sowohl bei gewöhnlichem Druck, als auch bei erhöhtem Druck im Einschmelzrohre versucht. Es wurde immer der größte Theil des angewandten Hydrazons unverändert zurückgewonnen, und nur als die beiden Substanzen im Einschmelzrohre durch sechs Stunden auf 160° erhitzt worden waren, eine kleine Menge salzsaures Phenylhydrazin erhalten. Dem über Schwefelsäure getrockneten Reactionsproducte konnte durch Äther wenig Öl entzogen werden (das Benzaldehydhydrazon ist in Äther sehr schwer löslich). Dieses Öl konnte zwar nicht zum Erstarren gebracht werden, erwies sich aber als stickstoffhaltig und spaltete beim Erhitzen mit Salzsäure Benzaldehyd ab. In diesem Öle dürfte also durch Umsetzung aus dem Hydrazon entstandenes Benzaldoxim vorliegen.

Die drei isomeren Oxybenzaldehydhydrazone zeigten gegen salzsaures Hydroxylamin ein ganz verschiedenes Verhalten. Während bei den Hydrazonen des *o*- und *p*-Oxybenzaldehyds sowie beim Anisaldehydhydrazon selbst bei vielstündigem Erhitzen mit einem großen Überschusse von Hydroxylaminchlorhydrat — bis zu 10 Molecülen auf 1 Molecül des Hydrazons — keine Umsetzung beobachtet werden konnte, ließ sich das *m*-Oxybenzaldehydhydrazon in das entsprechende Oxim überführen. Das aus dem *m*-Oxybenzaldehydhydrazon erhaltene Umsetzungsproduct ergab, aus Benzol umkrystallisiert, blendend weiße Krystalle vom Schmelzpunkte 87 bis 88°.

Von den mehrwertigen Oxyaldehyden wurden die Hydrazone des Protocatechualdehyds, dessen *p*-Methyläther und Dimethyläther und endlich auch der Methylenäther desselben untersucht. Das Protocatechualdehydhydrazon ließ sich in das Oxim überführen. Was die Äther desselben betrifft, so zeigten sie

kein den einfachen Oxybenzaldehyden analoges Verhalten. Man hätte voraussetzen müssen, dass entsprechend der Resistenzfähigkeit des *p*-Oxybenzaldehydhydrazons und der Umsetzungsfähigkeit des *m*-Oxybenzaldehydhydrazons das in Metastellung methylsubstituierte Vanillin kein Oxim ergeben würde. Es findet aber beim Vanillinhydrazon die Umwandlung thatsächlich doch statt, und es wurde aus dem Vanillinhydrazon, wenn auch nicht in quantitativer Ausbeute, Oxim erhalten; dagegen ließen sich weder das Hydrazon des Vanillinmethyläthers, noch das des Piperonals in die entsprechenden Oxime überführen.

Auch das Cuminolhydrazon erwies sich selbst nach zwölfstündigem Kochen mit einem großen Überschusse von Hydroxylaminchlorhydrat als resistent.

Im Anschlusse möge das zum Zwecke der Identificierung dargestellte und in der Literatur noch nicht aufgenommene Oxim des Methylvanillins näher charakterisiert werden.[1]

Dasselbe stellt schön ausgebildete, lange, glänzende, farblose Prismen dar vom Schmelzpunkte 94 bis 95°, die in den üblichen organischen Solventien leicht löslich sind.

Bei der Analyse gaben:

0·2789 *g* Substanz bei 744·7 *mm* und 24° C. 20·1 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}O_3N$
N	7·91	7·73

β) Als Vertreter eines ungesättigten Aldehydhydrazons wurde das Hydrazon des Zimmtaldehydes herangezogen. Dasselbe konnte nicht in das Oxim umgewandelt werden.

III. Endlich wurde auch noch das Furfurolhydrazon mit salzsaurem Hydroxylamin behandelt und konnte auf diesem Wege in das Oxim übergeführt werden. Das erhaltene Product zeigte den Schmelzpunkt des Furfuroloxims 89°.

---

[1] Dieses Oxim wurde durch mehrtägiges Stehenlassen der alkoholisch wässerigen Lösung von Methylvanillin mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat und der äquivalenten Menge Natriumcarbonat erhalten.

IV. Die in das Bereich der Untersuchung gezogenen Hydrazone der Fettketone zeigten ausnahmslos die Umsetzung in das Oxim. Dieselbe erfolgte beim Dimethyl-methyläthyl-methyltertiärbutyl-methylhexyl- und beim Methylnonylketonhydrazon sofort beim Zusammengießen der alkoholischen Lösungen der Ketonhydrazone und der wässerigen Lösung des salzsauren Hydroxylamins; denn, wenn in etwas concentrierterer Lösung gearbeitet wird, findet Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin statt, sowie man die beiden gelösten Substanzen zusammenbringt. Kurzes Erhitzen des Reactionsgemisches vervollständigt die Umsetzung, die, von den durch die nothwendigen mannigfaltigen Operationen behufs Abscheidung und Reinigung des Oxims sich ergebenden Verlusten abgesehen, als quantitativ verlaufend angesehen werden kann.

Das Methylhexylketonoxim, von den hier in Betracht kommenden die einzige noch nicht charakterisierte Verbindung, stellt ein ganz schwach gelbgrün gefärbtes Öl vom Siedepunkt 123 bis 125° bei 25 *mm*, 136 bis 138° bei 40 *mm* dar, das in Äther und in den sonstigen üblichen Lösungsmitteln leicht löslich ist.

Bei der Analyse ergaben 0·3694 *g* Substanz bei 740 *mm* und 26° C. 34·6 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}ON$
N	10·1	9·79

Die Oxime des Acetons, des Methyltertiärbutylketons und des Methylnonylketons wurden durch ihre Schmelzpunkte, das Oxim des Methyläthylketons durch seinen Siedepunkt identificiert.

V. α) Als hydroaromatisches Ketonhydrazon wurde das Kampferhydrazon in Untersuchung gezogen. Es erwies sich gegen Hydroxylaminchlorhydrat in wässerig alkoholischer Lösung auch bei Kochhitze resistent. Dampft man aber die Lösung ab und erhitzt das so erhaltene trockene, innige Gemisch der beiden Substanzen längere Zeit im Wasserbade

auf 100°, so findet Umsetzung statt, und man erhält neben salzsaurem Phenylhydrazin das bei 116° schmelzende Kampferoxim.

β) Das rein aromatische Ketonhydrazon, Benzophenonhydrazon, lässt sich auch bei Anwendung eines großen Überschusses von salzsaurem Hydroxylamin nicht in das Oxim überführen, dagegen findet selbst bei Anwendung äquimolecularer Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat in der Wärme beim Fluorenonhydrazon die Umsetzung statt. Das erhaltene Reactionsproduct wurde durch seinen Schmelzpunkt 195° und durch den aus ihm nach der Schotten-Baumann'schen Methode dargestellten Benzoyläther (gelb gefärbte, lange, glitzernde Nadeln vom Schmelzpunkte 178 bis 179°) als Fluorenonoxim identificiert.

γ) Alle in das Bereich der Untersuchung gezogenen fettaromatischen Ketonhydrazone lassen sich nahezu vollständig bei Einwirkung äquimolecularer Mengen von Ketonhydrazon und Hydroxylaminchlorhydrat in die Oxime verwandeln. Diesfalls wurden untersucht die Hydrazone des Acetophenons, Äthylphenylketons, Methylparatolylketons, des Phenyl- und Diphenylacetons. Die vollzogene Umsetzung wurde beim Phenylaceton, dessen Oxim ein nicht unzersetzt destillierbares Öl darstellt, in der Weise vorgenommen, dass durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die über entwässertem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung des Reactionsproductes das salzsaure Salz des Oxims in Form einer weißen, krystallinen, sehr voluminösen Masse ausgeschieden wurde. Für dieses Oximchlorhydrat ist es charakteristisch, dass es bei Wasserzusatz sofort in Chlorwasserstoff und Oxim, welch letzteres sich in Form eines Öltropfens abscheidet, zerfällt. Diese Zersetzung zeigte auch das erhaltene Chlorhydrat des Reactionsproductes. Der abgespaltene Chlorwasserstoff wurde durch Silbernitratlösung nachgewiesen. Die durch Umsetzung aus den Hydrazonen erhaltenen Oxime der übrigen fettaromatischen Ketone wurden durch ihre Schmelzpunkte charakterisiert. Beim Diphenylaceton differieren die Schmelzpunkte des Oxims und des Hydrazons nur um 1°. Dass aber in dem Reactionsproducte thatsächlich Diphenylacetonoxim vorliege, konnte ohne Analyse festgestellt werden, da sich reichliche Mengen von Phenyl-

hydrazinchlorhydrat bildeten und die abgeschiedene Substanz derbe, harte Krystalle, wie sie für das Oxim als charakteristisch beschrieben sind, darstellt, die an der Luft absolut keine Färbung annehmen, während das Hydrazon, welches in feinen Nadeln krystallisiert, sich an der Luft rasch gelb färbt.

Es wurde auch das bei 173° schmelzende α-Naphtylmethylketonhydrazon mit Hydroxylaminchlorhydrat mehrere Stunden in alkoholisch wässeriger Lösung gekocht und dadurch in das bei 145° schmelzende α-Naphtylmethylketonoxim übergeführt.

δ) Als ungesättigtes Ketonhydrazon wurde das Benzylidenacetonhydrazon in Untersuchung gezogen. Dasselbe ließ sich ganz glatt in das Ketonoxim überführen, und wurde letzteres durch seinen Schmelzpunkt 115° als Benzylidenacetonoxim erkannt.

VI. Das auch auf seine Umsetzungsfähigkeit geprüfte Isatinhydrazon reagierte nicht mit Hydroxylaminchlorhydrat.

VII. Als Ketonsäurehydrazon wurde das Brenztraubensäurehydrazon gewählt. Bei dem mit dieser Substanz durchgeführten Versuche wurden die beiden Componenten, und zwar Hydroxylaminchlorhydrat im Überschusse in wässerig-alkoholischer Lösung durch sechs Stunden im Wasserbade gekocht. Nach dem Eindunsten der Lösung konnte zwar eine beträchtliche, den angewandten Substanzmengen entsprechende Quantität Phenylhydrazinchlorhydrat, nicht aber das Brenztraubensäureoxim isoliert werden. Dies entspricht der Beobachtung von Hantzsch,[1] welcher nachwies, dass Brenztraubensäureoxim, mit salzsaurem Hydroxylamin gekocht, unter Bildung von Acetonitril zersetzt wird. Um nun eine derartige Zersetzung des eventuell gebildeten Oxims zu verhindern, wurde der Versuch in der Weise durchgeführt, dass die alkoholisch-wässerige Lösung des Substanzgemisches, beide Componenten in äquimolecularen Mengen angewandt, mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen wurde. Unter diesen Umständen ließ sich jedoch gar keine Umsetzung constatieren. Wurde nun wieder, wenn auch nur kurze Zeit, erhitzt,

---

[1] Hantzsch, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XXIV, 50 (1891).

so konnte zwar wieder salzsaures Phenylhydrazin, nicht aber das gesuchte Oxim nachgewiesen werden. Offenbar wirkt auch die Salzsäure des bei der Reaction gebildeten Phenylhydrazinchlorhydrates in der Hitze zersetzend auf Brenztraubensäureoxim. Dass aber eine Umsetzung auch hier stattgefunden, wird eben durch das abgeschiedene salzsaure Phenylhydrazin nachgewiesen.

In der nachstehenden Tabelle sind die gewonnenen Versuchsergebnisse in Kürze übersichtlich zusammengestellt. Es besagen darin die in Spalte 4 benützten Zeichen »+« und »—« nur, dass die Umsetzung des betreffenden Hydrazons in das Oxim in positivem Sinne verlaufen, beziehungsweise dass Oxim nicht nachgewiesen werden konnte. Specielle Angaben über den quantitativen Verlauf der Reaction sind in jenen Fällen dem Zeichen »+« angefügt, in denen die Umsetzung besonders gut verlaufen, beziehungsweise im Verhältnis zur angewandten Hydrazonquantität nur sehr wenig Oxim abgeschieden wurde. Dabei soll noch erwähnt werden, dass der als »quantitativ« bezeichnete Verlauf nicht so zu verstehen ist, dass etwa durch analytische Wägung quantitative Mengen von Oxim nachgewiesen wurden; es ist in diesen Fällen eine circa 90procentige Ausbeute von Oxim zu verstehen. Auch soll nochmals betont werden, dass die Angabe »—« nur besagen soll, dass kein Oxim abgeschieden werden konnte und damit die Möglichkeit offen gehalten werden, dass minimale, jedenfalls nicht leicht isolierbare Oximmengen sich doch gebildet haben.

Hydrazon des				
Aldehyde	I. Aliphatisch	1. Oenanthol	—	
	II. Isocyclisch: α) Aromatisch	2. Benzaldehyd	+	gering
		3. *o*-oxybenzaldehyd	—	
		4. *m*-oxybenzaldehyd	+	
		5. *p*-oxybenzaldehyd	—	
		6. Anisaldehyd	—	
		7. Protocatechualdehyd	+	
		8. Vanillin	+	
		9. Methylvanillin	—	
		10. Piperonal	—	
		11. Cuminol	—	
	β) Fettaromatisch ungesättigt	12. Zimmtaldehyd	—	
	III. Heterocyclisch	13. Furfurol	+	
Ketone	IV. Aliphatisch	14. Aceton	+	
		15. Methyläthylketon	+	quantitativ
		16. Methyltertiarbutylketon	+	»
		17. Methylhexylketon	+	»
		18. Methylnonylketon	+	»
	V. Isocyclisch: α) Hydroaromatisch	19. Kampfer	+	
	β) Aromatisch	20. Benzophenon	—	
		21. Fluorenon	+	
	γ) Fettaromatisch gesättigt	22. Acetophenon	+	quantitativ
		23. Äthylphenylketon	+	»
		24. Methylparatolylketon	+	»
		25. Phenylaceton	+	»
		26. Diphenylaceton	+	»
		27. α-Naphtylmethylketon	+	
	δ) Fettaromatisch ungesättigt	28. Benzylidenaceton	+	
	VI. Heterocyclisch	29. Isatin	—	
	VII. Ketonsäure	30. Brenztraubensäure	+	

Wie schon eingangs erwähnt, lassen sich auf Grund der bisher gewonnenen Versuchsergebnisse keinerlei Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Abhängigkeit des Verlaufes der Reaction von der Structur der reagierenden Carbonylverbindung ableiten, doch gewinnt man immerhin aus der vorstehenden Tabelle den Eindruck, dass die Ketonhydrazone im allgemeinen der Umsetzung leichter zugänglich sind, als die Aldehydhydrazone, da mit Ausnahme des Benzophenonhydrazons die Oximbildung in der Mehrzahl der Fälle sogar quantitativ und namentlich bei den aliphatischen Ketonhydrazonen (die geringere Ausbeute an Acetonoxim ist zweifellos auf die Flüchtigkeit desselben zurückzuführen, denn die bei diesem Versuche erhaltene Menge Phenylhydrazinchlorhydrat war quantitativ) schon in der Kälte nahezu momentan erfolgt.

Was das Wesen der Reaction betrifft, so soll nur auf die schon von Zink in seiner bereits citierten Arbeit gegebene Erklärung verwiesen werden.

Das salzsaure Hydroxylamin ist in stark verdünnter wässeriger Lösung sehr weitgehend hydrolytisch gespalten, wie dies durch eine Titration mit $^{1}/_{10}$normaler Kalilauge constatiert werden konnte.[1] Die freie Salzsäure der Lösung spaltet das Hydrazon in Phenylhydrazin und die Carbonylverbindung, welch letztere mit dem Hydroxylamin unter Oximbildung reagiert. Das Ausbleiben der Reaction wäre demnach darauf zurückzuführen, dass die Salzsäure das betreffende Hydrazon nicht zu spalten vermag.[2] Die von Petrenko-Kritschenko und Lordkipanidze[3] angegebenen Werte für die Umsetzungsgeschwindigkeiten zwischen Ketonen und Hydroxylamin einer-

---

[1] 0·2709 *g* Hydroxylaminchlorhydrat verbrauchten 38·6 *cm*³ $^{1}/_{10}$normaler KOH, d. i. 0·216 *g* KOH zur Neutralisierung (die Theorie verlangt 0·218 *g* KOH).

Bei dieser Gelegenheit wurde auch das Phenylhydrazinchlorhydrat auf seine Titrationsfähigkeit geprüft und erwies sich ebenfalls als vollständig titrierbar.

0·4008 *g* salzsaures Phenylhydrazin verbrauchten 27 *cm*³ $^{1}/_{10}$normale KOH, d. i. 0·151 *g* KOH zur Neutralisation (die Theorie verlangt 0·155 *g* KOH).

[2] Es erscheint daher nothwendig, experimentelle Belege für diese Annahme zu erbringen.

[3] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XXXIV, 1702 (1901).

seits und Phenylhydrazin anderseits, zeigen, dass die Umsetzungsgeschwindigkeit der Ketone mit Hydroxylamin in den untersuchten Fällen ausnahmslos bedeutend größer und bei einzelnen Substanzen nahezu den doppelten Wert erreicht; ein Factum, welches vielleicht die Reaction unterstützt. In jenen Fällen, wo mehr als die äquimoleculare Menge von salzsaurem Hydroxylamin zur Verwendung kam, dürfte vielleicht Massenwirkung einen fördernden Einfluss nehmen.

Die von Zink gegebene Erklärung erfährt natürlich eine wesentliche Stütze, wenn der Nachweis erbracht werden kann, dass einerseits freies Hydroxylamin diese Umsetzung nicht zu bewirken imstande ist, anderseits salzsaures Phenylhydrazin mit Oximen nicht unter Hydrazonbildung zu reagieren vermag. Bisher habe ich in der Literatur nur einen Fall von Umwandlung dieser Art gefunden. Auwers und Siegfeld[1] haben nämlich β-Benzilmonoxim durch Phenylhydrazinchlorhydrat in das Benzildihydrazon übergeführt. Diese Fragen sollen mich in der nächsten Zeit beschäftigen.

[1] L. c.

Über Condensation von Fluoren mit Benzoylchlorid

von

Dr. **Max Fortner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1902.)

Die Condensation[1] von Diphensäureanhidrid mit Benzol unter dem Einflusse von Aluminiumchlorid liefert nach im hiesigen Laboratorium vor kurzem durch R. Goetz ausgeführten Versuchen eine Säure, die Diphenylenketoncarbonsäure-5[2] und ein Keton, Benzoyl-5-Fluorenon. Isomere des letzteren, die den Benzoylrest in einer der drei noch übrig bleibenden Stellungen im Fluorenonringe enthalten, sind bisher noch nicht dargestellt worden.

Über Veranlassung des Herrn Prof. Goldschmiedt habe ich es versucht, durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzoylchlorid und Fluoren ein Benzoylfluoren darzustellen, das bei der Oxydation ein Benzoylfluorenon liefern musste, von welchem erwartet werden durfte, dass das Benzoyl nach vielfachen Erfahrungen in Parastellung entweder zur Diphenylbindung oder zur CO-Gruppe stehen werde, daher 3- oder 4-Benzoylfluorenon sein werde.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XIII, 27 (1902).

[2] Berl. Ber., *20*, 845.

3- oder 4-Benzoylfluoren.

Ich ließ Benzoylchlorid und Fluoren nach Friedel-Crafts miteinander reagieren. Es wurden die molecularen Mengen beider Stoffe in der ungefähr fünffachen Menge trockenen Schwefelkohlenstoffs gelöst und die Lösung in eine Suspension der berechneten Menge von feingepulvertem Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff langsam eingetragen. Die Reaction geht theilweise ziemlich stürmisch unter starker Entwickelung von Salzsäuregas vor sich. Nachdem im Verlaufe von beiläufig einer Stunde die ganze Menge der Lösung eingetragen war (ich arbeitete mit Portionen von 20 *g* Fluoren), wurde zu dem Reactionsgemisch so lange Aluminiumchlorid zugesetzt, als noch eine Reaction zu beobachten war, das ganze am Wasserbade kurze Zeit erhitzt und sodann erkalten gelassen. Die Zersetzung ist am besten durch eingeworfene Eisstückchen auszuführen, bei gleichzeitiger äußerer Kühlung. Es ist in diesem Falle, gegenüber der Anwendung von bloßem Wasser, die Ausbeute recht gut (bis 75% der berechneten) und die Bildung der sonst oft in ziemlicher Menge auftretenden harzigen Producte gering. Das Aluminiumhydroxyd wird nun durch concentrierte Salzsäure in Lösung gebracht, vom Schwefelkohlenstoff im Scheidetrichter getrennt und ein Theil des letzteren, der zuvor mit Wasser gewaschen wurde, abdestilliert. Die hiebei sich abscheidende gelbe Krystallmasse ist von Schmieren noch stark durchsetzt und am besten durch Abpressen auf der Thonplatte davon zu reinigen. Nach zweimaligen Umkrystallisieren aus nur durch wenig Wasser verdünntem Alkohol, dem zum Entfärben etwas Thierkohle zugesetzt war, wurde der Körper in weißen kaum einen Stich ins Gelbliche besitzenden, glänzenden Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 124 bis 126. Die Analyse, sowie die Bildung eines Hydrazons und Oxims, sprechen für einen Körper der erwarteten Zusammensetzung.

Das durch Condensation von Diphensäureanhydrid mit Benzol entstandene Keton enthält den Benzoylrest in Orthostellung zur wechselseitigen Bindung der beiden Benzolkerne des Fluorenringes.

Für den vorliegenden Körper kommt eine der beiden nachstehenden Formeln in Betracht:

beziehungsweise

0·1563 *g* gaben 0·5072 *g* Kohlendioxyd und 0·0714 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{14}O$	Gefunden
C..........	88·89	88·6
H	5·18	5·1

Der Körper ist in Alkohol und Eisessig mäßig leicht löslich, leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Mit concentrierter Schwefelsäure gibt er eine intensive Gelbfärbung, die beim Verdünnen mit Wasser unter theilweiser Abscheidung der gelösten Substanz wieder verschwindet.

Das Oxim wurde durch dreistündiges Kochen am Rückflusskühler in alkoholischer Lösung mit dem etwa dreifachen Überschusse von salzsaurem Hydroxylamin gewonnen. Während

des Kochens färbt sich die anfangs schwach gelbliche Lösung rosaroth. Nach dem Erkalten scheidet sich ein Theil des Reactionsproductes, welches in Alkohol ziemlich schwer löslich ist, ab; der übrige, noch in Lösung befindliche Theil wird durch Eintragen in Wasser ausgefällt, die beiden Mengen vereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Krystalle sind winzig kleine Nädelchen, schwach rosaroth gefärbt und beginnen bei 199° zu sintern, bei 205° sind sie geschmolzen.

0·3134 *g* gaben 13·7 *cm*³ Stickstoff, gemessen bei 20° und 742 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{15}NO$	Gefunden
N	4·91	4·9

Phenylhydrazon. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoylfluoren war unter den gleichen Bedingungen wie beim Oxim, d. h. durch mehrstündiges Kochen in alkoholischer Lösung mit einem Überschusse von Phenylhydrazin kein Einwirkungsproduct zu erhalten. Dasselbe gelingt jedoch, wenn man das Keton in Phenylhydrazin auflöst und einige Zeit (¹/₄ Stunde) auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung in Alkohol gegossen, mit der genügenden Menge Eisessig versetzt und unter Umrühren in Wasser eingetragen. Der Körper fällt in gelben Flocken aus, die abfiltriert, mit Essigsäure gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Gelbliche verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkte 156°. In Alkohol sind sie ziemlich leicht löslich.

0·2473 *g* gaben 17·5 *cm*³ Stickstoff, gemessen bei 17° und 742 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{26}H_{20}N_2$	Gefunden
N	7·78	7·96

Wie aus dem eben Beschriebenen ersichtlich ist, erweist sich die Ketongruppe als ziemlich widerstandsfähig gegen die Aufnahme des Oxim- und namentlich des Phenylhydrazinrestes.

Die Verbindung löst sich in concentrierter Schwefelsäure mit tief rothbrauner Farbe in der Kälte auf; Zusatz einer Spur Eisenchlorid färbt die Lösung tief smaragdgrün.

3- oder 4-Benzylfluoren.

Die Reduction des Benzoylfluorens wurde mittels Zinkstaubdestillation ausgeführt. Im Bajonnettrohre, mit ungefähr dem Zehnfachen seines Gewichtes an Zinkstaub gemischt, gieng im Wasserstoffstrome bei fast bis zur Rothglut gesteigerter Temperatur ein roth gefärbtes Destillat über, welches rasch erstarrte. In Alkohol gelöst und mit Thierkohle entfärbt, erhielt ich nach zweimaligem Umkrystallisieren weiße glitzernde Blättchen, welche den Schmelzpunkt 104 bis 106° zeigten. Die Analyse stimmte auf einen sauerstoffreien Körper.

0·1494 *g* gaben 0·5125 *g* Kohlendioxyd und 0·083 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{16}$	Gefunden
C..........	93·75	93·7
H	6·25	6·17

Mit concentrierter Schwefelsäure gibt der Kohlenwasserstoff zunächst keine Farbenreaction; allmählich tritt jedoch eine schwache Rosafärbung ein, die beim längeren Stehen sich bis in Rothviolett vertieft. Der Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem von Goldschmiedt[1] gefundenen, wie ich mich durch Darstellung nach der von dem genannten Autor angegebenen Methode überzeugt habe (Erhitzen der molecularen Mengen Fluoren und Benzylchlorid mit Zinkstaub).

---

[1] Monatshefte für Chemie, *2*, 443 (1881).

3- oder 4-Benzoylfluorenon.

Zur Oxydation des Benzoylfluorens wurde Natriumbichromat verwendet. Wiederholte Versuche lehrten, dass am besten der doppelte Überschuss an Chromat anzuwenden ist. Das Monoketon wurde in der hinreichenden Menge Eisessig gelöst und durch 3 bis 4 Stunden unter allmählichem Eintragen einer Lösung von Natriumbichromat in Eisessig am Rückflusskühler gekocht. Die erkaltete Lösung wird unter Umrühren in Wasser eingetragen, wobei der Körper in gelben voluminösen Flocken ausfällt. Aus Alkohol umkrystallisiert, resultierten gelbe glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 175 bis 177°.

0·1594 *g* gaben 0·492 *g* Kohlendioxyd und 0·076 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{12}O_2$	Gefunden
C..........	84·51	84·1
H	4·22	4·5

Erwähnen möchte ich noch die äußerst schwierige Verbrennbarkeit. Verbrennen der Substanz für sich im Schiffchen ergab stets zu niedrige Kohlenstoffzahlen. Erst durch Mischen mit Kupferoxyd konnte die Substanz vollständig verbrannt werden. Sie ist schwer löslich in Alkohol (1 *g* erst in ungefähr 150 cm^3), leichter in Eisessig, sehr leicht in Benzol und Chloroform. Mit concentrierter Schwefelsäure liefert sie eine intensive Rothgelbfärbung.

Dioxim. Entsprechend der Oximierung des Benzoylfluorens vollzog sich die Reaction durch etwa dreistündiges Kochen in alkoholischer Lösung mit dem vierfachen Überschusse von salzsaurem Hydroxylamin. Die Krystalle sind winzig kleine Nädelchen von gelber Farbe und schmelzen bei 228 bis 230° unter Zersetzung. In Alkohol mäßig leicht löslich.

0·144 *g* gaben 11·2 *cm*³ Stickstoff, gemessen bei 19° und 740 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
N	8·91	8·83

Monoxim. Es genügt etwa viertelstündiges Kochen mit der genau einer Ketongruppe entsprechenden Menge von salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung, um die Reaction zu beenden. Das Oxim krystallisiert in Blättchen von hellgelber Farbe, die bei 185° zu sintern beginnen und bei 199° geschmolzen sind. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich.

0·126 *g* gaben 5·1 *cm*³ Stickstoff, gemessen bei 21° und 750 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{13}NO_2$	Gefunden
N	4·6	4·6

Diphenylhydrazon. Das Diketon wurde in Phenylhydrazin gelöst und durch circa 20 Minuten am Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten in der üblichen Weise mit Essigsäure behandelt, fiel beim Eintragen in Wasser ein kräftig gelb gefärbter Körper in Flocken aus. Da derselbe in siedendem Äthylalkohol bereits theilweise schmilzt, wurde aus Methylalkohol, in welchem er ungefähr dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigt, umkrystallisiert. Es wurden gelbe flockige Krystalle vom Schmelzpunkte 83° erhalten (die Zersetzung beginnt wenige Grade über dem Schmelzpunkte), die sich an der Luft und besonders rasch beim Stehen im Lösungsmittel verfärben Die Stickstoffbestimmung zeigt den Eintritt von zwei Phenylhydrazinresten an.

0·122 *g* gaben 13·2 *cm*³ Stickstoff, gemessen bei 22° und 750 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{32}H_{24}N_4$	Gefunden
N..........	12·07	12·13

In Schwefelsäure löst sich das Dihydrazon mit tief weinrother Farbe auf, die auf Zusatz von Eisenchlorid ins Braune übergeht.

Monophenylhydrazon. Da die eine der beiden Ketongruppen, und zwar die des Benzoylrestes durch bloßes Kochen in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin nicht reagiert, konnte mit einem Überschusse von Phenylhydrazin gearbeitet werden; es resultierte thatsächlich ein Phenylhydrazon, das nur mit einem Molecül reagiert hatte. Aus 96procentigem Alkohol, in dem es sich äußerst schwer löst, liefert es tiefcitronengelbe, glänzende, verfilzte Nadeln, die bei 183° schmelzen.

0·1517 *g* gaben 10·7 *cm*³ Stickstoff, gemessen bei 20° und 735 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{26}H_{18}ON_2$	Gefunden
N.........	7·49	7·78

Über Cinchomeronsäure und deren Ester

von

Dr. **Alfred Kirpal.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1902.)

Zu Beginn dieses Jahres erschien eine Abhandlung des Herrn Kaas »Über Cinchomeron- und Apophyllensäure«,[1] deren wesentliches Ergebnis die Darstellung des bisher unbekannten Cinchomeronsäure-β-Methylesters war. Wiewohl ich seit etwa zwei Jahren mit der Aufklärung der Derivate der Chinolin- und Cinchomeronsäure beschäftigt bin, habe ich dennoch das Vorgehen des Herrn Kaas nicht als Eingriff in meine Rechte aufgefasst, weil ich jeden Fortschritt mit Freuden begrüße und hätte mich mit dem Gegenstand der Entdeckung desselben gewiss nicht weiter beschäftigt,[2] wären nicht theoretische Bedenken gegen die Richtigkeit des angeführten Schmelzpunktes des neuen β-Esters aufgetreten. Nach den Angaben des Herrn Kaas schmilzt Cinchomeronsäure-β-Methylester bei 160°, demnach um 12° niedriger als der γ-Ester. Wenn erwogen wird, dass Nicotinsäuremethylester ein fester Körper ist, der bei 38° schmilzt, während Isonicotinsäureester ein Öl ist, anderseits Nicotinsäure den Schmelzpunkt von 228° und Isonicotinsäure einen solchen von 317° hat, so lässt sich erwarten, dass Cinchomeronsäure-β-Methylester einen höheren Schmelzpunkt haben dürfte, als der γ-Ester

---

[1] Monatshefte für Chemie, *23*, 250 (1902).

[2] Einige kleine thatsächliche Berichtigungen der angeführten Arbeit war ich allerdings schon einmal gezwungen vorzunehmen (»Anzeiger« der kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien, 1902, Nr. XI).

Zur leichteren Übersicht mögen die Formeln dieser Körper mit den Schmelzpunktsangaben verzeichnet werden:

$COOCH_3$ (γ-Stellung), N — (Öl) ↘ ↙ COOH (β-Stellung), N — (Schmelzpunkt 228)

$COOCH_3$, COOH, N

(Schmelzpunkt 172°)

$COOCH_3$ (β-Stellung), N — (Schmelzpunkt 38°) ↘ ↙ COOH (γ-Stellung), N — (Schmelzpunkt 317°)

COOH, $COOCH_3$, N

(Schmelzpunkt höher zu erwarten als 172°).

Aus dem angeführten Grunde sah ich mich veranlasst, die Versuche des Herrn Kaas zu wiederholen, um sie in dieser Richtung zu controlieren. Hiebei ergab sich nun thatsächlich eine Bestätigung für die Richtigkeit der von mir ausgesprochenen Vermuthung, der Schmelzpunkt des Cinchomeronsäure-β-Methylesters liegt nach meiner Beobachtung bei 182°, somit um 10° höher als der des γ-Esters, was mit der Theorie übereinstimmt; von den Angaben des Herrn Kaas differiert dieser Wert um 22°. Die Ursache dieser Differenz liegt jedenfalls darin, dass Herr Kaas keinen reinen β-Ester in der Hand gehabt hat; es lässt sich vermuthen, dass derselbe mit γ-Ester verunreinigt gewesen ist. Eine Mischung der Ester schmilzt nämlich, wie

zu erwarten ist, wesentlich niedriger; gleiche Theile β- und γ-Ester innig gemischt, schmelzen bei 150°.

Dass bei der Verseifung des neutralen Methylesters der Cinchomeronsäure durch alkoholische Kalilösung beide Ester nebeneinander entstehen, konnte durch fractionierte Krystallisation des Verseifungsproductes auch festgestellt[1] werden.

Es muss hervorgehoben werden, dass für den Cinchomeronsäure-β-Methylester dasselbe gilt, was seinerzeit[2] vom γ-Ester gesagt wurde; auch hier kann durch langsames Erhitzen eine Depression des Schmelzpunktes herbeigeführt werden; um daher vergleichbare Werte zu bekommen, ist es empfehlenswert, die Schmelzpunktsbestimmung beider Ester gleichzeitig vorzunehmen; bei 160° konnte der β-Ester auch nach 15 Minuten lang andauerndem Erhitzen nicht zum Schmelzen gebracht werden, während der γ-Ester bereits verflüssigt war. Die Schmelzpunktsangabe des Herrn Kaas ist daher unbedingt falsch.

Durch die von mir, auf dem Wege des Hofmann'schen Abbaues, ermittelte Constitution des Cinchomeronsäure-γ-Methylester[3] war die Structur des isomeren β-Cinchomeronsäureesters indirect auch sichergestellt; um jedoch eine Bestätigung der strengen Giltigkeit des eingeschlagenen Beweisverfahrens zu erbringen, wurde auch hier der Abbau durchgeführt.

Cinchomeronsäure-β-Methylester geht bei der Behandlung mit wässerigem Ammoniak quantitativ in die zugehörige Aminsäure über; aus der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes wird die freie Säure durch gasförmige schwefelige Säure gefällt, letztere konnte durch alkalische Bromlauge in die bekannte β-Amidoisonicotinsäure[4] übergeführt werden. Die salzsaure Amidosäure gab beim Erhitzen auf 250° salzsaures β-Amidopyridin.

Folgende Formeln entsprechen den bei dieser Umsetzung auftretenden Verbindungen:

---

[1] Es dürfte wohl auch bei der Esterificierung neben γ-Ester etwas β-Ester entstehen; dies beabsichtige ich noch zu untersuchen.

[2] Monatshefte für Chemie, *23*, 241 (1902).

[3] Monatshefte für Chemie, *23*, 239 (1902).

[4] Blumenfeld, Monatshefte für Chemie, *16*, 693 (1895).

COOH COOH COOH

$COOCH_3$ → $CONH_2$ → NH_2 → NH_2

N N N N

β-Amidoisonicotinsäure lässt sich wie α-Amidonicotinsäure[1] in verdünnter schwefelsaurer Lösung diazotieren, man erhält auf diese Weise die bisher unbekannte β-Oxyisonicotinsäure, welche beim Erhitzen unter Kohlensäureverlust in das bekannte β-Oxypyridin übergeht.

COOH COOH

NH_2 → OH → OH

N N N

Somit ist der Beweis für die Brauchbarkeit des Hofmann'schen Abbaues zur Constitutionsbestimmung der Estersäuren in diesem Falle erbracht.

Die von mir dargestellte γ-Amidonicotinsäure[2] lässt sich in verdünnter schwefelsaurer Lösung nicht diazotieren; sie nimmt daher in ihrem Verhalten gegenüber salpetriger Säure eine Ausnahmsstellung im Vergleiche zu β-Amidoisonicotinsäure und α-Amidonicotinsäure ein. Diese Ausnahme dürfte ihre Begründung in der Stellung haben, welche die Amidogruppe zu dem Stickstoff des Pyridinkerns einnimmt.

Damit berühre ich die Frage, die H. Meyer in seiner schönen Arbeit »Zur Kenntnis der Aminosäuren«[3] angeregt hat.

Er vermuthet, dass die Amidosäuren des Pyridins sich bei der Titration nicht alle gleichartig verhalten würden, und etwa die Säure mit der Amidogruppe in γ-Stellung eine Ausnahme machen könnte. Wie mir derselbe privatim mittheilt, wurde seine Vermuthung bewahrheitet, γ-Amidonicotinsäure lässt sich nicht titrieren.

---

1 Philips, Annalen, *288*, 253 (1895).

2 Monatshefte für Chemie, *23*, 239 (1902).

3 Ebenda, *21*, 935 (1900).

Ich habe der γ-Amidonicotinsäure[1] auf Grund ihres allgemeinen Verhaltens seinerzeit die Formel eines inneren Salzes gegeben,

NH_3 ... COO (Pyridinring, N)

doch der Entscheidung dieser Frage durch Bestimmung der Basicität nicht vorgegriffen, um die älteren Rechte H. Meyer's nicht zu verletzen; nunmehr erscheint die Richtigkeit meiner Formel bestätigt.

β-Amidoisonicotinsäure und α-Amidonicotinsäure lassen sich glatt titrieren; es dürften den Säuren daher folgende Formeln zukommen:

COOH, NH_2, N   COOH, NH_2, N

Philips[2] gab früher auf Grund anderer Beweggründe der α-Amidonicotinsäure die Glycocollformel:

COO, HN_3, N

Experimentelles.

Cinchomeronsäure-β-Methylester,

$$N\begin{cases} CH \text{———} C.COOCH_3 \\ CH:CH.\ddot{C}.COOH \end{cases}.$$

Der erste Versuch zur Darstellung dieses Esters wurde genau nach den Angaben des Herrn Kaas durchgeführt; später wurde jedoch, um die Ausbeute zu erhöhen, von der Äther-

[1] Ebenda, *23*, 239 (1902).

[2] Annalen, *288*, 253 (1895).

fällung abgesehen. Die alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand nach dem Erstarren mit Äther extrahiert und schließlich der Ester durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Die trockene Substanz wird in Methylalkohol gelöst und die etwa nach dreistündigem Stehen abgeschiedene Krystallmasse nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert; hiebei scheidet sich der reine Cinchomeronsäure-β-Methylester in Form von farblosen schönen Prismen ab. Diese schmelzen bei raschem Erhitzen bei 182°; nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser und Alkohol blieb der Schmelzpunkt unverändert. Die mit Ammoniak neutralisierte Esterlösung wird mit Kupferacetat blau gefällt.

0·1617 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, verbrauchten zur Neutralisation 8·9 cm^3 $^1/_{10}$ normale Lauge. Berechnet: 8·9 cm^3 $^1/_{10}$ normale Lauge.

0·1623 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·2094 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4NO_3(OCH_3)$
$O-CH_3$	17·03	17·12

Das methylalkoholische Filtrat der ersten Krystallisation des β-Esters wurde concentriert, die abgeschiedene Krystallmasse getrennt und schließlich die Mutterlauge eingedampft. Der Rückstand, in heißem Wasser gelöst, schied nach dem Erkalten beim Impfen mit reinem Cinchomeronsäure-γ-Methylester reichlich Krystalle ab vom Schmelzpunkte 172°, die sich auch in ihrem übrigen Verhalten als γ-Ester erwiesen.

Cinchomeronaminsäure(4),

$$N \begin{cases} CH \text{———} C.CONH_2 \\ CH:CH.\ddot{C}.COOH \end{cases} .$$

5 *g* β-Ester wurden in einem Überschusse von concentriertem wässerigen Ammoniak gelöst, nach 24stündigem Stehen das überschüssige Ammoniak vertrieben und die Aminsäure durch gasförmige schwefelige Säure gefällt; gereinigt

wird dieselbe durch Auflösen in verdünntem, wässerigem Ammoniak und abermaligem Fällen mit schwefeliger Säure. Ausbeute nahezu quantitativ.

Die Aminsäure krystallisiert in zarten Blättchen und schmilzt unter Wasserverlust bei 200°, erstarrt dann wieder, indem sie in Cinchomeronsäureimid übergeht. Der Schmelzpunkt liegt demnach um 30° höher als der von Cinchomeronaminsäure (3).

0·1555 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 23·7 *cm*³ Stickstoff bei 21° und 740 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6N_2O_3$
N	16·95	16·85

β-Amidoisonicotinsäure,

$$N\begin{cases} CH \text{———} C\,.\,NH_2 \\ \quad\qquad\;\, \ddot{} \\ CH:CH\,.\,C\,.\,COOH \end{cases}.$$

2·5 *g* Cinchomeronaminsäure (4) wurden in 50 *cm*³ sehr verdünnter Natronlauge gelöst und in der Kälte Bromlauge, welche im Liter 15 *g* Natriumhydroxyd und 8·5 *g* Brom enthielt, bis zur bleibenden Gelbfärbung hinzugefügt. Nach Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Lösung mit schwefliger Säure gesättigt und schließlich eingedampft; es scheidet sich hiebei ein Haufwerk feiner nadelförmiger Krystalle ab, welche nach einmaligem Umkrystallisieren ohne Rückstand auf dem Platinbleche verbrennen und bei 292° unter Zersetzung schmelzen. Blumenfeld gibt für β-Amidoisonicotinsäure den Schmelzpunkt von 280° an.

Das salzsaure Salz meines Körpers schmilzt bei 240° und geht bei längerem Erhitzen auf 250° in salzsaures β-Amidopyridin über; in diesen sowie in allen anderen Reactionen herrscht völlige Übereinstimmung mit den Angaben Blumenfeld's, so dass an der Identität beider Körper nicht gezweifelt werden kann.

Die β-Amidoisonicotinsäure gibt die Isonitrilreaction und lässt sich glatt titrieren.

0·1545 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, verbrauchten zur Neutralisation 11·2 *cm*³ $^1/_{10}$ normale Lauge. Berechnet: 11·2 *cm*³ $^1/_{10}$ normale Lauge.

β-Oxyisonicotinsäure,

$$N\begin{cases} CH \text{———} C.OH \\ CH:CH.\ddot{C}.COOH \end{cases}.$$

β-Amidoisonicotinsäure lässt sich, analog der von Philips untersuchten α-Amidonicotinsäure, in verdünnter saurer Lösung leicht diazotieren, beziehungsweise in den zugehörigen Oxykörper überführen.

0·5 *g* β-Amidoisonicotinsäure wurden in stark verdünnter Schwefelsäure gelöst und eine Lösung von 0·3 *g* Natriumnitrit hinzugefügt; es findet schwache Gasentwickelung statt; dieselbe wird beim Erwärmen stürmisch. Beim Erkalten scheidet sich der Oxykörper, der in kaltem Wasser fast unlöslich ist, nahezu quantitativ ab. Aus viel heißem Wasser umkrystallisiert, wurden sechsseitige, anscheinend monokline Täfelchen erhalten.

Die Oxysäure gibt eine rothe Eisenreaction und schmilzt unter Zersetzung bei 315°.

0·1473 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 13·8 *cm*³ Stickstoff bei 21° und 739 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5O_3N$
N	10·35	10·07

Bei der Destillation der Oxysäure erhält man ein Öl, welches alsbald krystallinisch erstarrt; aus Benzol umkrystallisiert zeigt der Körper den Schmelzpunkt von 126° und gibt die dem β-Oxypyridin eigenthümliche Eisenreaction.

O. Fischer und Renouf[1] fanden den Schmelzpunkt des β-Oxypyridins bei 123·5°, Weidel und Murmann[2] geben ihn mit 129° an.

---

1 Ber., *17*, 755 (1884).

2 Monatshefte für Chemie, *16*, 749 (1895).

Über das fette Öl von Sambucus racemosa

von

Dr. Julius Zellner.

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1902.)

Die reifen Beeren des in unseren Gebirgsgegenden häufigen rothfrüchtigen Hollunders (*Sambucus racemosa* L.) enthalten in ihrem Fruchtfleisch ein fettes Öl, welches in manchen Gegenden, z. B. Obersteiermark, als Volksheilmittel innerlich und äußerlich angewendet wird. Das Öl, welches nur in verhältnismäßig geringer Menge im Zellsaft suspendiert enthalten ist, wird in der Weise gewonnen, dass die Beeren zuerst mit der Hand ausgequetscht und dann mittels einer Spindelpresse möglichst ausgepresst werden, worauf man den so erhaltenen trüben Saft zum Kochen erhitzt. Der an der Oberfläche sich abscheidende gelbe Schaum wird abgeschöpft, gesammelt und, sobald eine genügende Menge desselben gewonnen wurde, für sich soweit eingedampft, bis das Öl sich über der dicklichen braunen Masse zu einer zusammenhängenden Schichte oder wenigstens zu größeren Tropfen vereinigt hat, welche sorgfältig abgeschöpft werden. Durch Extrahieren des Rückstandes mit Petroläther können noch erhebliche Mengen des Öles gewonnen werden.

Das so erhaltene Öl ist tief rothgelb gefärbt. Der Farbstoff lässt sich durch Behandeln der ätherischen Lösung mit Thierkohle theilweise beseitigen. Beim Erwärmen zeigt das Öl deutlichen Hollundergeruch. Der Frierpunkt liegt bei circa 3 bis 4° C. Nach längerem Stehen bei 15° scheidet sich ein Theil des Fettes als weiße krystallinische Masse aus (wahrscheinlich Tripalmitin). Das Hollunderöl ist ein nicht trocknendes Öl.

Die folgenden Versuche werden mit einem Product angestellt, welches ich selbst auf die angegebene Weise gewonnen habe.

Die wichtigsten Constanten haben die folgenden Werte:

Specifisches Gewicht bei 15° C.	0·9171
Brechungsexponent bei 20° für Natriumlicht	1·472
Säurezahl	3·15
Verseifungszahl	196·8
Säurezahl der Fettsäuren	204·8
Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren	273·4
Schmelzpunkt derselben	43° C.
Reichert-Meissl'sche Zahl	1·8
Hehner'sche Zahl	95·0
Acetylsäurezahl	195·7
Acetylzahl	15·5
Mittleres Moleculargewicht der acetylierten Fettsäuren	286
Schmelzpunkt derselben	47—49° C.
Hübl'sche Jodzahl	89·5
Jodzahl der Fettsäuren	93·0

Die etwas hohe Acetylzahl dürfte von Oxysäuren herrühren, deren Bildung durch die erwähnte Darstellungsweise des Öles jedenfalls begünstigt wird. Farbenreactionen nach Calvert:[1]

Natronlauge (1·34 sp. Gew.): hellgelbe Seife.
Schwefelsäure (1·635 sp. Gew.): erst grünlich, dann braun.
Salpetersäure (1·33 sp. Gew.): erst grünlich, dann farblos.
Dieselbe Salpetersäure, darauf Natronlauge von obiger Concentration: gelblich weiße Trübung.
Salpeter-Schwefelsäuregemisch: braunroth, dann hellgelb.
Königswasser: Entfärbung.
Königswasser, dann Natronlauge (1·34 sp. Gew.): weiße Trübung.
Conc. Schwefelsäure: tiefgrüne Färbung.

Hinsichtlich der quantitativen Reactionen steht das Öl dem Cottonöl nahe.

---

[1] Benedikt, Analyse der Fette, 2. Aufl., S. 306.

Soweit die geringe Menge des zur Verfügung stehenden Materiales es zuließ, wurden die Fettsäuren einer genaueren Untersuchung unterzogen, welche folgende Resultate ergab:

Die Fettsäuren wurden genau mit Alkali neutralisiert und mit Bleizuckerlösung gefällt. Die klebrigen gelb gefärbten Bleisalze wurden gewaschen, im Kohlensäurestrom getrocknet und erschöpfend mit Äther extrahiert.

Die ätherische Lösung wurde zur Zersetzung der Bleisalze mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, die ätherische Flüssigkeit abgehoben, der Äther abdestilliert und schließlich die Fettsäuren im Kohlensäurestrom auf dem Wasserbade getrocknet. Die so erhaltenen flüssigen Fettsäuren schieden nach längerem Stehen eine sehr geringe Menge fester Fettsäuren ab, von welchen abfiltriert wurde. Die Menge der so erhaltenen flüssigen Fettsäuren beträgt ungefähr 71% vom Gewichte der gesammten, unlöslichen Fettsäuren.

Die Analyse dieser flüssigen Säuren ergab:

		Berechnet für	
		$C_{18}H_{34}O_2$	$C_{18}H_{32}O_2$
Verseifungszahl	188·2	198·5	200
Jodzahl	120·4	90·0	180

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass noch höher zusammengesetzte Fettsäuren vielleicht Oxysäuren in dem flüssigen Antheil enthalten sind. Annähernd dürften jedoch zwei Drittel des Gewichtes auf Ölsäure entfallen. Die Anwesenheit derselben wurde durch die Elaidinprobe, bei welcher die flüssigen Fettsäuren jedoch nur klebrig-gallertig, nicht fest werden, sowie durch die Bildung von Dioxystearinsäure (s. u.) nachgewiesen. Die hohe Jodzahl weist auf das Vorhandensein mehrfach ungesättigter Säuren hin (Linolsäuren u. dgl.). Thatsächlich erhält man bei der Oxydation der flüssigen Fettsäuren nach Saitzeff[1] und Hazura[2] mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ein Gemisch mehrerer Oxysäuren. Linusinsäuren sind nicht, oder nur in Spuren vorhanden.

[1] Journ. für prakt. Chemie, *37*, 53.

[2] Monatshefte, 1887—1889.

Dioxystearinsäure, in erheblicher Menge anwesend, wurde durch Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse identificiert. Außerdem sind in dem Säuregemisch noch beträchtliche Mengen von Säuren enthalten, welche in Äther sehr schwer löslich sind und einen weit höheren Schmelzpunkt zeigen als die Dioxystearinsäure (136·5° C.). Wahrscheinlich liegt hier Sativinsäure[1] oder eine ähnliche Säure vor: leider wurde eine genauere Untersuchung durch einen Unfall unmöglich gemacht.

Die in Äther unlöslichen Bleisalze wurden mit Schwefelsäure zerlegt, mit Äther ausgeschüttelt, die Lösung abdestilliert und die Säuren schließlich auf einer porösen Thonplatte getrocknet. Sie erschienen blendend weiß, färben sich aber mit der Zeit infolge noch anhaftender oxydierbarer Säuren gelblich. Ihre Menge beträgt beiläufig 29 % der Gesammtfettsäuren. Der Schmelzpunkt liegt bei 65 bis 67° C.

Die Analyse ergab:

		Berechnet für			
		$C_{14}H_{28}O_2$	$C_{16}H_{32}O_2$	$C_{18}H_{36}O_2$	$C_{20}H_{40}O_2$
Verseifungszahl	220	245·6	218·7	197·5	179·5
Jodzahl	2·65	—	—	—	—

Daraus ergibt sich, dass die festen Fettsäuren der Hauptsache nach aus gesättigten Säuren bestehen. Um ein beiläufiges Urtheil über die Natur derselben zu gewinnen, wurde trotz der geringen zur Verfügung stehenden Menge die fractionierte Fällung derselben mit Magnesiumacetat durchgeführt. Von den 14 erhaltenen Fractionen wurden die beiden ersten, welche einen Schmelzpunkt über 70° zeigten, vereinigt; dieselben ergaben nach dem Umkrystallisieren ein Product, welches im Wesentlichen aus Arachinsäure bestehen dürfte:

	Gefunden	Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$
Schmelzpunkt.........	71—73° C.	75° C.
Verseifungszahl	180·8	179·5

Die Fractionen 6 bis 10, welche Schmelzpunkte zwischen 59 und 63° C. zeigten, wurden vereinigt, nochmals mit

[1] Bauer und Hazura, Monatsheft 7, 216.

Magnesiumacetat fractioniert gefällt (drei Fractionen) und die mittlere Fraction durch Umkrystallisieren gereinigt. Dieselbe erwies sich als Palmitinsäure.

Schmelzpunkt ....61—62° C.
Verseifungszahl....... 218·2

Analyse des Baryumsalzes:

0·718 *g* Substanz gaben 0·254 *g* $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{32}O_2$
Verseifungszahl	218·2	218·7
Ba	20·79	21·17

Die Palmitinsäure bildet dem Anscheine nach die Hauptmenge der im Sambucusöl enthaltenen festen Fettsäuren.

Stearinsäure konnte, obwohl ihre Anwesenheit ja sehr wahrscheinlich ist, nicht in einigermaßen reinem Zustande isoliert werden. Sie kann in den höher (63 bis 70° C.) wie auch in den niederer (55 bis 60° C.) schmelzenden Fractionen[1] enthalten sein. Die letzten Fractionen enthalten außer den geringen Mengen der noch vorhandenen flüssigen Fettsäuren jedenfalls auch noch eine Säure von geringerem Moleculargewicht. Darauf weist schon die hohe Verseifungszahl der festen Fettsäuren hin. Zur Identificierung dieser letzteren Säure müssten weit größere Mengen des Öles in Arbeit genommen werden, als mir zur Verfügung standen.

Nach dem Gesagten ist daher die Zusammensetzung der Fettsäuren des Hollunderöles folgende:

Flüssige Fettsäuren (79 %) bestehend zu circa zwei Drittel aus Ölsäure, daneben Linolsäuren, vielleicht auch Oxysäuren.

Feste Fettsäuren (21 %), bestehend aus Palmitinsäure, daneben Arachinsäure und geringe Mengen einer Säure von kleinerem Moleculargewicht.

[1] Heintz, Ann. Chem. Pharm. *92*, 295.

Über Aminopyridincarbonsäuren

von

Dr. **Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1902.)

Vor zwei Jahren habe ich[1] die Verhältnisse klargelegt, welche für den Aciditätsgrad von Aminosäuren bestimmend sind.

Den damals aufgestellten Thesen entsprechend erwiesen sich die Aminosäuren der aromatischen Reihe vollkommen glatt titrierbar, sind sonach als wahre Carbonsäuren anzusehen.

Auch die gleichzeitig untersuchten beiden Aminopyridincarbonsäuren

—COOH

NH_2—

N

und

—COOH

—NH_2

N

verbrauchten zur Neutralisation genau ein Äquivalent Kalilauge.

Schon damals wurden indessen, auf Grund von Beobachtungen, die bei anderen Gelegenheiten gesammelt worden waren, Zweifel ausgesprochen, ob die Pyridinderivate sich ganz allgemein gleichartig verhalten würden: »die eigenartigen Verhältnisse des Pyridinmolecüls lassen es denkbar erscheinen, dass unter gewissen Umständen, etwa aus der γ-Stellung, die Aminogruppe anders wirksam auftritt, als aus der α- oder β-Stellung.«

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 913 (1900).

Es wurde auch eine Angabe von Marckwald[1] citiert, nach welchem Forscher die »sauren« Salze der Säure:

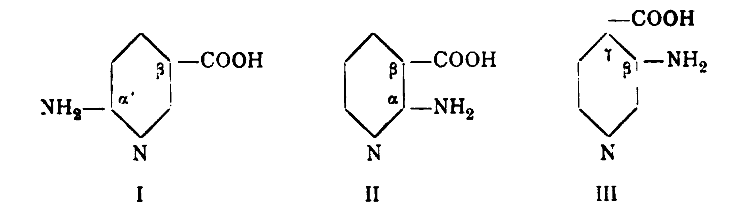
NH_2
HOOC COOH
CH_3 CH_3
N

neutral reagieren.

Zur Zeit meiner Publication, »zur Kenntnis der Aminosäuren« war außer den erwähnten Säuren der α'-Aminopyridin-β-carbonsäure von Markwald[2] der α-Aminopyridin-β-carbonsäure von Philips[3] und der γ-Amino-αα'-Lutidin-ββ'-Dicarbonsäure[4] nur die β-Aminopyridin-γ-carbonsäure[5] von Blumenfeld bekannt.

Vor kurzem hat nun Kirpal[6] noch die γ-Aminopyridin-β-carbonsäure dargestellt, es sind sonach jetzt Vertreter aller drei Reihen von Aminopyridincarbonsäuren bekannt, und es konnte die Entscheidung der eingangs angedeuteten Frage nach der Beeinflussung der Basicität der Säuren durch die relative Lage der NH_2-Gruppe zum Stickstoff zur Entscheidung gebracht werden.

Es zeigte sich nun, dass von den untersuchten fünf Säuren:



1 Ber., *27*, 1323 (1894).
2 Ber., *27*, 1319 (1894).
3 Ann., *288*, 262.
4 Marckwald, a. a. O.
5 Monatshefte für Chemie, *16*, 702 (1895).
Monatshefte für Chemie, *23* (1902).

NH₂ —COOH (γ, β)
N
IV

NH₂ HOOC— —COOH (β', γ, β) CH₃— —CH₃
N
V

die mit I bis III bezeichneten sich glatt titrieren lassen; die beiden anderen nehmen nur einen Bruchtheil der zu erwarteten Kalimenge auf und verhalten sich dabei wie die Betaïne, d. h. die Menge der zur Neutralisation verbrauchten Base nimmt mit steigender Temperatur bedeutend zu.

Titration der Aminopyridincarbonsäuren.

Über die Titration der Säuren I und II habe ich bereits a. a. O. berichtet. Proben der Säuren III und IV verdanke ich der Freundlichkeit meines Collegen Kirpal, dem ich für die Überlassung dieser kostbaren Präparate sehr verbunden bin. Säure V habe ich nach den Angaben Markwalds aus Chlorlutidindicarbonsäure, diese nach Conrad und Epstein[1] aus Lutidondicarbonsäure, welche durch Einwirkung von NH_3 auf den Dimethylpyrondicarbonsäureester und Verseifen erhalten wurde,[2] dargestellt. Sie konnte erst durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser aschefrei erhalten werden und schmolz dann, den Angaben ihres Entdeckers entsprechend, bei 263° unter Zersetzung.

Titration der Säure III.

—COOH
—NH₂
N

0·2318 *g* Substanz verbrauchten zur Neutralisation 16·8 cm^3 $^1/_{10}$ normal KOH. Indicator: Phenolphtaleïn.

[1] Ber., *20*, 163 (1887).

[2] Conrad und Guthzeit, Ber., *19*, 19 (1886); *20*, 154 (1887).

	Berechnet	Gefunden
Verbrauchte cm^3 KOH	16·8	16·8

Titration der Säure IV.

NH_2 — —COOH — N = NH_3—O — —CO — N

0·3556 g neutralisiert bei 20° 6·6 cm^3 $^1/_{10}$ normal KOH, bei 100° 12·0 cm^3 $^1/_{10}$ normal KOH.

	Berechnet	Gefunden	
Verbrauchte cm^3 KOH.......	25·6	6·6	12·0

Die Säure ist demnach bei Zimmertemperatur zu $^3/_4$, bei 100° mehr als die Hälfte in Betaïnform vorhanden.

Titration der Säure V.

NH_2 — HOOC— —COOH — CH_3— —CH_3 — N = NH_3—O — HOOC— —CO — CH_3— —CH_3 — N

0·420 g neutralisierten bei 20° 24 cm^3 $^1/_{10}$ normal KOH, bei 100° 27·2 cm^3 $^1/_{10}$ normal KOH.

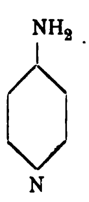
	Berechnet	Gefunden	
Verbrauchte cm^3 KOH.......	40·0	24	27·2

Sonach reagiert diese Säure bei Zimmertemperatur nahezu einbasisch, und auch bei 100° ist noch nicht die Hälfte des zweiten Carboxyls in freier Form nachweisbar.

Bemerkenswert ist, dass bei den Säuren IV und V, ebenso wie dies nach meinen Erfahrungen bei Betaïnen und Lacton-

säuren der Fall zu sein pflegt, die Farbe des alkalischen Phenolphtaleïns nicht wie sonst intensiv violettroth, sondern hellrosa ist. Erst auf Zusatz eines großen Überschusses von Lauge tritt allmählich eine Vertiefung des Farbentones ein.

Was nun das seltsame Verhalten der γ-Aminopyridincarbonsäuren anbelangt, so wären Erklärungsversuche hiefür wohl noch verfrüht. Das Studium der Stammsubstanz dieser Verbindungen, des γ-Aminopyridins



habe ich aufgenommen, und hoffe aus dessen näherer Untersuchung Einblick in die hier obwaltenden Verhältnisse zu erlangen.

Über die Nitrosierung des Phloroglucinmonomethyläthers

von

J. Pollak und **G. Gans.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1902.)

Die Nitrosierung von metaständigen Dioxybenzolen liefert Diisonitrosoverbindungen, in denen, wie dies zuerst Kostanecki[1] festgestellt hat, eine Isonitrosogruppe die Parastellung zu einem Hydroxylreste, die andere hingegen diejenige zwischen den beiden einnimmt. Diese Beobachtung konnte späterhin auch im hiesigen Laboratorium bestätigt werden. Ebenso wurde daselbst nachgewiesen, dass in einwertige Phenole die NOH-Gruppe nicht ausschließlich in Parastellung, sondern auch häufig in Orthostellung zum Hydroxylreste eintritt, so dass in vielen Fällen die Menge des *o*-Isonitrosoproductes diejenige des gleichzeitig gebildeten *p*-Isonitrosoderivates übertrifft. Die Nitrosierung von zweiwertigen Metaphenolen kann nun auch bloß partiell erfolgen; so bildet sich beispielsweise bei der Einwirkung von Amylnitrit auf Orcin das Mononitrosoorcin, welches Henrich[2] eingehend studiert hat. Derselbe nahm zunächst *p*-Stellung des Isonitrosorestes zu einer Hydroxylgruppe an, konnte jedoch durch weitere Versuche nachweisen, dass die eingetretene Gruppe sich zwischen beiden Hydroxylresten befindet. Es schien nun von Interesse, zu untersuchen, ob auch bei der partiellen Nitrosierung des Phloroglucinmonomethyläthers die zuerst eingeführte Isonitrosogruppe zwischen die

[1] Berl. Ber., XX, 3133.
[2] Monatshefte für Chemie, XVIII, 142; XXII, 232.

beiden freien Hydroxylreste eintritt wie beim Orcin, oder ob sie die Parastellung zu einem derselben einnimmt. Die Einwirkung von Amylnitrit führt nun zu einer Verbindung von letzterwähnter Constitution und nicht zu einem Körper von der beim Nitrosoorcin angenommenen Stellung.

Je nach der Stellung der NOH-Gruppe müssen bei der Reduction zwei verschiedene Amidophenole (I und II)

OH
CH_3O OH
NH_2
I

OH
NH_2
CH_3O OH
II

entstehen. Von diesen kann nur das mit I bezeichnete bei der Oxydation mit Eisenchlorid ein Oxy-Methoxy-Chinon (III) geben,

O
CH_3O OH
O
III

während das andere (II) hiebei entweder nicht reagieren oder analog wie es beim Reductionsproducte des Mononitroso-methylphloroglucindimethyläthers[1] erfolgt, unter Abspaltung der Methylgruppe, ein Dioxychinon liefern müsste. Die Entstehung des Oxy-Methoxy-Chinons (III) war nun für die Constitution des Amidoproductes beweisend und zeigte demnach, dass dem Monoisonitrosoderivate die Formel IV zukommt:

O
CH_3O OH
NOH
IV

[1] Monatshefte für Chemie, XXII, 1902.

Das Amidophenol lieferte weiterhin, da es gleichzeitig die zweite Hydroxylgruppe in Orthostellung zum Amidoreste enthält, auch mit Harnstoff ein Carbonylderivat (V). Zur weiteren

OH

CH_3O O CO

NH

V

Charakterisierung wurde es auch in ein Tetraacetylderivat übergeführt.

Besonderes Interesse besaß das Oxy-Methoxy-Chinon, da es, nach der Methode von Thiele[1] acetyliert, ein Derivat eines Pentaoxybenzols liefern konnte. Es bildete sich jedoch unter den bisher eingehaltenen Versuchsbedingungen ausschließlich ein Monoacetylderivat des Oxy-Methoxy-Chinons.

Die Reduction des oben erwähnten Chinons führte zum Oxy-Methoxy-Hydrochinon, das als Triacetylderivat isoliert wurde.

3-Oxy-5-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde der nach den Angaben von Herzig und Aigner[2] bereitete Phloroglucinmonomethyläther ohne vorherige Reinigung durch Vacuumdestillation verwendet.

Je 1 *g*, in 3 cm^3 Alkohol gelöst, wurde mit einer concentrierten wässerigen Lösung von 0·4 *g* Ätzkali und hierauf unter Umrühren mit 0·85 *g* Amylnitrit versetzt. Während bei Anwendung größerer Mengen die Reactionswärme genügte, um die Nitrosierung mit guter Ausbeute durchzuführen, musste bei nur 1 *g* zunächst am Wasserbade erwärmt werden. Stets erstarrte die Reactionsmasse beim Umrühren zu einem Krystallbrei. Nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol verblieb das hellgelb gefärbte Kalisalz des Nitrosoproductes, welches,

[1] Berl. Ber., XXXI, 1247.

[2] Monatshefte für Chemie, XXI, 433 ff.

in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, die hellrothe krystallinische Nitrosoverbindung lieferte. Diese wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und für die Analyse aus 50procentigem Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt hiebei kleine dunkelrothe Nadeln. Die Ausbeute betrug etwa 70% der theoretisch berechneten Menge. Aus den Laugen des Kalisalzes erhält man beim Versetzen mit Wasser und Ansäuern noch etwas Nitrosoproduct.

Der Nitrosokörper ist in Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich; ein Schmelz- oder Zersetzungspunkt konnte nicht beobachtet werden, beim Erhitzen auf dem Platinblech erfolgte Verpuffung. Zur Verbrennung musste die Verbindung, um plötzliche Zersetzung zu verhindern, mit Bleichromat gemischt werden. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben bei der Analyse Zahlen, die mit den für die Formel $C_6H_2(OH)(OCH_3)O(NOH)$ berechneten in Übereinstimmung stehen:

I. 0·2400 *g* Substanz gaben 0·4372 *g* Kohlensäure und 0·0845 *g* Wasser.

II. 0·2405 *g* Substanz gaben 16·7 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 17° C. und 741·5 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_7H_7O_4N$
C	49·68	—	49·70
H	3·91	—	4·15
N	—	8·01	8·28

Zur genaueren Untersuchung wurde das auf oben beschriebene Art gewonnene Kalisalz nach dem Waschen mit Alkohol in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit der gleichen Menge Alkohol versetzt. Nach dem theilweisen Abdunsten des Lösungsmittels im Vacuum schied sich das Salz in schönen gelben Krystallen ab. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich, zeigt weder deutlichen Schmelz-, noch Zersetzungspunkt. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure

getrockneten Substanz ergab Zahlen, die zeigten, dass ein Atom Kalium eingetreten war.

0·2357 *g* Substanz gaben 0·1013 *g* Kaliumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6NO_4K$
K	19·27	18·85

Aus dem Kalisalze wurde das Silbersalz dargestellt, indem vollkommen reines, in Wasser gelöstes Kalisalz mit drei Viertel der theoretisch nothwendigen Menge Silbernitrat in concentrierter wässeriger Lösung versetzt wurde, wobei rothbraune Nadeln sich abschieden. Dieselben waren nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser in den gebräuchlichen Lösungsmitteln entweder unlöslich oder nur minimal löslich; sie verpufften beim Erhitzen, zeigten aber keine Lichtempfindlichkeit. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0·1998 *g* Substanz gaben 0·0791 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6NO_4Ag$
Ag	39·59	39·12

3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenolchlorhydrat.

Behufs Reduction des Nitrosophloroglucinmonomethyläthers wurden 10 *g* desselben in Alkohol gelöst und allmählich mit der doppelten bis dreifachen Menge Zinnchlorür in verdünnt salzsaurer Lösung versetzt. Um Zersetzung zu verhindern, musste das Reactionsgemisch zu Beginn gekühlt werden. Sobald beim Erwärmen die Flüssigkeit sich geklärt hatte, wurde nach dem Verdünnen mit Wasser das Zinn durch Schwefelwasserstoffgas gefällt und filtriert. Die klare, etwas röthlich gefärbte Flüssigkeit gab, im Vacuum unter Durchleiten von Kohlensäure abdestilliert, einen weißen krystallisierten Rückstand. Da sich derselbe bei Luftzutritt und beim Auflösen in Wasser grün

und darauf roth färbte und auch durch Umkrystallisieren aus Wasser nicht farblos erhalten werden konnte, wurde er aus seiner Lösung in verdünnter Salzsäure durch gasförmige Chlorwasserstoffsäure gefällt. Die hiebei erhaltenen fast weißen Nadeln hinterließen nach dem Auflösen in Alkohol eine geringe Menge Chlorkalium, welches von unzersetztem Kalisalz herrührte. Die hievon filtrierte Lösung gab nach dem Abdunsten des Alkohols im Vacuum einen Rückstand, der, in Wasser gelöst und mit Salzsäuregas gefällt, das reine Chlorhydrat lieferte. Dieses ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die Chlorwasserstoffsäure lässt sich durch Silbernitrat ausfällen; bei Zusatz von Ammoniak scheidet sich hierauf unter dem reducierenden Einflusse des Amidoproductes metallisches Silber ab. Die im Vacuum über Kalk getrockneten Krystalle gaben bei der Analyse Zahlen, die mit den für die Formel $C_6H_2(OCH_3)(OH)_2 . NH_2 . HCl$ berechneten in Einklang stehen.

I. 0·1919 *g* Substanz gaben 0·3076 *g* Kohlensäure und 0·0875 *g* Wasser.

II. 0·2171 *g* Substanz gaben 13·5 cm^3 trockenen Stickstoff bei 16° C. und 745 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{10}O_3NCl$
	I	II	
C	43·71	—	43·86
H	5·06	—	5·20
N	—	7·23	7·31

Bei der Darstellung dieses Körpers zur weiteren Verarbeitung erwies es sich als zweckmäßig, durch Auflösen des Destillationsrückstandes in warmem Alkohol von etwa vorhandenem Chlorkali zu trennen, wobei sich nach dem Abdunsten des Alkohols das Chlorhydrat aschenfrei abschied. Die Ausbeute betrug hiebei 30 bis 40% der Theorie. Man kann jedoch, von der gleichen Menge Phloroglucinmonomethyläther ausgehend, die doppelte Ausbeute an Chlorhydrat bekommen, wenn man das fast in theoretischer Menge erhältliche

Nitrosokalisalz direct reduciert und genau so behandelt wie das Nitrosoproduct selbst.

Zur näheren Charakterisierung des Amidoproductes wurde daraus das Tetraacetylderivat dargestellt. 1·5 *g* des Chlorhydrates lieferten, mit der gleichen Menge entwässertem Natriumacetat und der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid drei Stunden lang gekocht, eine klare Lösung. Nach dem Erkalten in Wasser gegossen, schied sich aus derselben das Acetylproduct erst als dunkelbraunes Öl ab, das aber nach öfterem Umrühren und längerem Stehen zu einer Krystallmasse erstarrte. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle wurde die Verbindung in Form schöner weißer Nadeln erhalten, die den constanten Schmelzpunkt von 127 bis 129° (uncorr.) zeigten. Die Ausbeute betrug etwa 80%. Die Verbrennung und Acetylbestimmung[1] gaben Resultate, die auf ein Tetraacetylderivat von der Formel $C_6H_2(OCH_3)(OCH_3.CO)_2N(CH_3.CO)_2$ stimmten.

I. 0·1672 *g* Substanz gaben 0·3415 *g* Kohlensäure und 0·0828 *g* Wasser.

II. 0·2570 *g* Substanz gaben Essigsäure, welche 32·38 *cm*³ $^1/_{10}$ normale Kalilauge neutralisierte, entsprechend 0·1392 *g* Acetyl.

III. 0·2232 *g* Substanz gaben Essigsäure, welche 27·11 *cm*³ $^1/_{10}$ normale Kalilauge neutralisiert, entsprechend 0·1166 *g* Acetyl.

IV. 0·2099 *g* Substanz gaben Essigsäure, welche 25·98 *cm*³ $^1/_{10}$ normale Kalilauge neutralisiert, entsprechend 0·1117 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{15}H_{17}O_7N$
	I	II	III	IV	
C	55·70	—	—	—	55·72
H	5·50	—	—	—	5·26
CH_3CO	—	54·16	52·28	53·21	53·25

[1] Wenzel, Monatshefte für Chemie, XVIII, 658.

Da das oben beschriebene Methoxy-Dioxy-Amidobenzol ein *o*-Amidophenol ist, erhielt man aus demselben durch Behandeln mit Harnstoff das

1-Oxy-5-Methoxy-Carbonyl-4-Amidophenol.

1 *g* analysenreines Chlorhydrat wurde mit der anderthalbfachen berechneten Menge Harnstoff verrieben und im Glycerinbade erwärmt. Bei etwa 100° begann die Masse zu schmelzen, bei 150° trat Gasentwickelung auf. Es wurde bis 205° weiter erwärmt und bei dieser Temperatur einige Zeit erhalten, bis keine Ammoniakentwickelung mehr zu constatieren war. Die nach dem Erkalten zerkleinerte Masse gab beim Auskochen mit Wasser einen Rückstand, der in heißem Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht und wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, sich aus diesem in kleinen weißen Krystallen abschied. Das so erhaltene Harnstoffderivat zeigte keinen Schmelzpunkt; beim Erwärmen konnte nur eine allmähliche Zersetzung beobachtet werden, die bei 242° vollständig war. Die Ausbeute betrug etwa 70%. Die Stickstoffbestimmung stimmte mit der Formel $C_6H_2(OH)(OCH_3)\left\{\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}\right\rangle CO$ überein.

0·2121 *g* Substanz gaben 14·25 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 17° C. und 744 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7O_4N$
N	7·63	7·73

Bei der Oxydation bildete sich aus dem Amidokörper, da er gleichzeitig ein *p*-Amidophenol ist, das

3-Oxy-5-Methoxy-*p*-Chinon.

Zu diesem Zwecke wurden 2 *g* in 10 *cm*³ Wasser gelöstes Amidochlorhydrat bei der Temperatur von 60° C. allmählich unter Umrühren mit 32 *cm*³ einer Lösung von 10 *g* sublimiertem Eisenchlorid in 100 *cm*³ Wasser versetzt. Erst nach Zusatz des

größten Theiles des Eisenchlorids trat eine starke Abscheidung von glänzenden, hellbraunen, unter dem Mikroskope tafelförmigen Krystallen ein, die sich durch weiteren Zusatz von Eisenchlorid nicht merklich vermehrte. Die Menge des verbrauchten Eisenchlorids gleicht fast der theoretisch erforderlichen. Einige Zeit nach dem Erkalten wurden die Krystalle abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen, bis dieses nahezu farblos ablief. Dieses Oxydationsproduct löst sich fast gar nicht in Alkohol, Chloroform, Essigäther, Aceton und Wasser. Der Körper gibt mit concentrierter Schwefelsäure eine rothbraune, mit Kalilauge eine violette Lösung. Schmelz- oder Zersetzungspunkt konnte nicht beobachtet werden. Die Ausbeute betrug 40%. Das bei der Oxydation erhaltene Product wurde ohne weitere Reinigung nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure zur Analyse verwendet. Die gefundenen Zahlen standen mit den für die Formel $C_6H_2(OH)(OCH_3)O_2$ berechneten in guter Übereinstimmung:

I. 0·1991 *g* Substanz gaben 0·3974 *g* Kohlensäure und 0·0666 *g* Wasser.
II. 0·1493 *g* Substanz gaben 0·2159 *g* Jodsilber nach Zeisel.
III. 0·2057 *g* Substanz gaben 0·2970 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_6O_4$
	I	II	III	
C	54·44	—	—	54·54
H	3·72	—	—	3·89
OCH_3	—	19·13	19·05	20·12

Beim Versetzen von 1·5 *g* des Oxy-Methoxy-Chinons mit 60 cm^3 Essigsäureanhydrid und 2 cm^3 concentrierter Schwefelsäure erfolgte in der Kälte auch bei längerem Stehen keine merkbare Einwirkung. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war das Chinon verschwunden, und es hatte sich ein nahezu farbloses Pulver abgeschieden. Nach dem Erkalten wurde die Reactionsflüssigkeit in Wasser gegossen, wobei sich eine schwarze, anfangs ölige Masse zu Boden setzte, die beim Stehen fest und krystallinisch wurde. Nach dem Absaugen und

Waschen mit Alkohol war das Product beinahe rein weiß. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig erhielt man den Körper in schönen weißen Nadeln, welche den constanten Zersetzungspunkt 275 bis 278° (uncorr.) zeigten. Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben Zahlen, die mit den für $C_6H_2(OCH_3.CO)(OCH_3)O_2$ berechneten übereinstimmten und zeigten, dass lediglich ein Monoacetylderivat des Oxy-Methoxy-Chinons sich gebildet hatte.

I. 0·1902 *g* Substanz gaben 0·3829 *g* Kohlensäure und 0·0719 *g* Wasser.

II. 0·2432 *g* Substanz gaben 0·3007 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_8O_5$
	I	II	
C	54·90	—	55·10
H	4·20	—	4·08
OCH_3	—	16·31	15·81

Auch wenn die Behandlung des so erhaltenen Productes mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in der Kälte länger fortgesetzt wurde, konnte bisher kein Derivat des Pentaoxybenzols erhalten werden.

Das Oxy-Methoxy-Chinon wurde auch mit Zinnchlorür und Salzsäure reduciert. Nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff aus der stark mit Wasser verdünnten Lösung wurde diese im Vacuum abdestilliert, der Rückstand mit Alkohol herausgespült, der Alkohol im Vacuum abgedunstet. Das so erhaltene Öl konnte weder zum Erstarren gebracht, noch vollständig gereinigt werden. Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid acetyliert und in Wasser gegossen gab es ein allmählich erstarrendes Acetylderivat, welches, einigemale in alkoholischer Lösung mit Thierkohle geschüttelt, nach dem Abdunsten des Alkohols eine geringe Menge weißer nadelförmiger Krystalle lieferte, die den constanten Zersetzungspunkt 103 bis 105° C. (uncorr.) zeigten. Die Analysen gaben Zahlen, die mit den für das Triacetylderivat des 3-Oxy-5-Methoxy-Hydrochinons berechneten in Übereinstimmung standen.

I. 0·1718 *g* Substanz gaben 0·3494 *g* Kohlensäure und 0·0769 *g* Wasser.

II. 0·2495 *g* Substanz gaben 0·2040 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{14}O_7$
	I	II	
C	55·46	—	55·31
H	4·97	—	4·96
OCH_3	—	10·78	10·99

Über Condensationsproducte der Rhodaninsäure und verwandter Körper mit Aldehyden

von

Arthur Zipser,

Assistent an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Andreasch.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1902.)

M. v. Nencki und N. Sieber[1] haben nachgewiesen, dass sich Rhodaninsäure leicht unter dem condensierenden Einflusse der Schwefelsäure mit Benzaldehyd unter Wasseraustritt zu Benzylidenrhodaninsäure verbindet, welche Verbindung, mit Barythydrat gekocht, sich in Sulfhydrylzimmtsäure und Rhodanwasserstoff spaltet. Auf gleiche Weise erhielt Bondzýnski[2] aus Rhodaninsäure und *o*- und *p*-Nitrobenzaldehyd die entsprechenden Nitrobenzylidenrhodaninsäuren. Der Versuch Bondzýnski's, aus der *o*-Nitrobenzylidenrhodaninsäure durch Reduction und Spaltung zu einer *o*-Amidosulfhydrylzimmtsäure, respective deren Anhydrid, einem geschwefelten Chinolin, zu kommen, verliefen resultatlos. Später hat Andreasch[3] nachgewiesen, dass auch Thiohydantoïn und Senfölessigsäure sich sehr leicht mit Benzaldehyd unter Wasseraustritt zu Benzylidenthiohydantoïnsäure und Benzylidensenfölessigsäure unter Einwirkung von Ätznatron condensieren.

Es zeigte sich, dass einige von den genannten Autoren erhaltene Condensationsproducte schwach gefärbte Körper sind

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *17*, 2278.

[2] Monatshefte für Chemie, *8*, 357.

[3] Daselbst, *8*, 421 und *10*, 73.

und selbst die Faser färben: so z. B. färbt die Benzylidenrhodaninsäure die Wolle und Seide schwach gelb, während die Nitrobenzylidenrhodaninsäure die Wolle bedeutend stärker färbte.

Weitere Überlegungen ließen annehmen, dass durch Einführung der auxochromen Hydroxylgruppe in den Phenylrest der Farbstoffcharakter besser zur Geltung kommen könnte. Es wurde deshalb der Versuch mit Salicylaldehyd anstatt mit Benzaldehyd gemacht, wobei eine *o*-Oxybenzylidenrhodaninsäure zu erwarten war, gemäß der Gleichung:

```
    CS                                  CS
   /  \                                /  \
 NH    S                           = NH    S
 |     |                             |     |
 CO————CH2 + OHC.C6H4.OH             CO————C=CH.C6H4.OH + H2O
```

Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Auf gleiche Weise wurden aus Thiohydantoïn und Senfölessigsäure die entsprechenden Verbindungen erhalten.

Die Condensationsproducte haben in der That Charakter von Farbstoffen, wenn sie sich auch nicht als technisch verwertbar erwiesen. Die unten beschriebene *o*-Oxybenzylidenrhodaninsäure färbt Wolle und Seide direct lebhaft gelb, ähnlich der durch Naphtolgelb S hervorgebrachten Färbung. Etwas schwächer in der Farbenwirkung war das *o*-Oxybenzylidenthiohydantoïn und die *o*-Oxybenzylidensenfölessigsäure. Alle drei Färbungen erwiesen sich aber als nicht lichtecht.

Die erhaltenen Condensationsproducte boten auch in anderer Richtung Interesse, indem man erwarten konnte, dass sie bei der Spaltung eine Sulfhydryl-α-oxyzimmtsäure, respective deren Anhydrid, ein Cumarinderivat, liefern würden.

Die Bildung des Körpers sollte demnach gemäß der Gleichung erfolgen:

```
    CS
   /  \                                  CH.C6H4.OH
 NH    S                      + H2O =    ||              + CNSH
 |     |                                 C.(SH).COOH
 CO————C=CH.C6H4.OH

 CH.C6H4.OH                 / O ———— CO
 ||              =   C6H4 <          |        + H2O
 C.(SH).COOH                \ CH ==  C(SH)
```

o-Oxybenzylidenrhodaninsäure.

$$C_{10}H_7O_2NS_2 \text{ oder } \begin{array}{c} \quad CS \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \qquad S \\ | \qquad\quad | \\ CO - C = CH.C_6H_4.OH \end{array}$$

Ich versuchte die Condensation sowohl mit concentrierter Schwefelsäure (Nencki), als auch mit Natriumhydroxyd (Andreasch) und erhielt in beiden Fällen die gleichen Producte.

a) Condensation mit concentrierter Schwefelsäure.

2 *g* Rhodaninsäure wurden mit einem Gemische von 10 *g* Alkohol (96%) und 6 *g* concentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt und 3 *g* Salicylaldehyd in kleinen Portionen eingetragen. Danach wurde noch 20 Minuten erhitzt und dann erkalten gelassen. Die Flüssigkeit war zu Anfang rothgelb gefärbt und wurde beim Kochen intensiv rothbraun. Beim Erkalten schieden sich aus der Flüssigkeit rothgelbe, stahlblauschillernde Krystallnadeln aus. Aus dem alkoholischen Filtrat wurde durch Eingießen in Wasser noch eine weitere Menge des Condensationsproductes in Gestalt eines eigelben krystallinischen Niederschlages erhalten.

b) Condensation mit Natriumhydroxyd.

Je 5 *g* Rhodaninsäure wurden mit den molecularen Mengen von Natriumhydroxyd und Salicylaldehyd in circa 200 *g* Wasser gelöst und nun soviel Alkohol hinzugegeben, dass die Tropfen des Salicylaldehyds gerade verschwanden. Die Flüssigkeit färbte sich dunkelrothbraun. Schon nach ungefähr halbstündigem Stehen bei Zimmertemparatur schieden sich aus der Flüssigkeit gelbrothe Krystallnadeln aus; die Hauptmasse wurde aus der Lösung durch Essigsäure in Gestalt eigelber Flocken abgeschieden. Der Niederschlag wurde mit der ersten Ausscheidung vereinigt und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Alkohol gereinigt, wodurch rothgelbe, glänzende, kurze Nadeln erhalten wurden, die eine stahlblaue Oberflächenfarbe besaßen. Die Ausbeute war in dem letzteren Falle entschieden

größer, auch war das erhaltene Product reiner, so dass die Condensation mit Lauge den Vorzug vor der mit concentrierter Schwefelsäure besitzt. Die Mutterlaugen wurden eingeengt, wodurch noch weitere Antheile des Productes erhalten wurden. Es hat sich von Vortheil erwiesen, nicht mehr als 5 *g* Rhodaninsäure auf einmal in Arbeit zu nehmen, weil sonst, besonders nach dem ersten Verfahren, größere Mengen schwer zu entfernender harziger Nebenproducte entstehen.

Dieselbe Darstellungsweise wurde, wie gleich hier bemerkt werden soll, bei allen übrigen Condensationsproducten angewendet.

Die Verbindung schmilzt bei 200° C. unter Zersetzung. In Wasser ist der neue Körper schwer löslich, ebenso in Benzol, selbst kochendem; leicht wird er von siedendem Alkohol, auch von Äther und Aceton schon in der Kälte gelöst. Der Körper hat Säurecharakter, da er sich in Alkalien mit dunkelrothbrauner Farbe löst und aus dieser Lösung durch Säuren wieder unverändert gefällt werden kann.

Analyse:

I. 0·2125 *g* Substanz gaben 12 cm^3 trockenen N bei 16° C. und 710·07 *mm* Druck, entsprechend 0·01325 *g* N.

II. 0·1335 *g* gaben beim Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0·2639 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·0362 *g* S.

III. 0·2376 *g* gaben beim Verbrennen im offenen Rohre und vorgelegtem Bleikaliumchromat 0·4419 *g* CO_2 und 0·0677 *g* H_2O, entsprechend 0·1205 *g* C und 0·00752 *g* H.

IV. 0·2291 *g* gaben 12·6 cm^3 trockenen N bei 21° C. und 720·6 *mm* Druck, entsprechend 0·01388 *g* N.

Diese Werte führten zur Formel $C_{10}H_7O_2NS_2$ des erwarteten Körpers, welche verlangt:

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{10}	120	50·63	—	—	50·72	—
H_7	7	2·95	—	—	3·16	—
N	14	5·91	6·23	—	—	6·06
S_2	64	27·00	—	27·12	—	—
O_2	32	13·51	—	—	—	—
Mol. =	237	100·00				

Es war demnach der Process gemäß der oben aufgestellten Gleichung verlaufen und muss die neue Substanz als *o*-Oxybenzylidenrhodaninsäure bezeichnet werden.

Spaltungsversuche der *o*-Oxybenzylidenrhodaninsäure wurden durch Erhitzen mit Barythydrat, Kalilauge sowie Salzsäure theils am Rückflusskühler, theils im geschlossenen Rohre auszuführen versucht, ohne aber außer Rhodanwasserstoffsäure fassbare Producte zu erhalten. Das Auftreten dieser Säure macht es sehr wahrscheinlich, dass der Process in der oben angegebenen Weise verlief; die primär entstehende Sulfhydryl-*o*-oxyzimmtsäure erleidet dabei offenbar weitergehende Veränderungen unter Harzbildung.

Acetyl-*o*-oxybenzylidenrhodaninsäure.

```
                              CS
                             /  \
C12H9O3NS2    oder         NH    S
                            |    |
                           CO————C=CH.C6H4.O.C2H3O
```

$C_{12}H_9O_3NS_2$ oder CS / NH, S | CO—C=CH.C_6H_4.O.C_2H_3O

5*g* *o*-Oxybenzylidenrhodaninsäure wurden mit 40*g* Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhitzt, wobei nach kurzer Zeit Lösung eintrat. Nach zwei Stunden wurde erkalten gelassen, wobei sich aus der dunkelbraunen Flüssigkeit feine, goldgelbe, glänzende Nadeln abschieden, welche zu warzenartigen Krystalldrusen vereint waren. Beim Einengen der Mutterlaugen wurde noch eine reichliche Menge des Acetylproductes gewonnen. Diese Verbindung, aus heißem 70procentigen Alkohol umkrystallisiert, ergab lange, goldgelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 168° C.

Analyse: 0·2583*g* der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·4891*g* CO_2 und 0·0821*g* H_2O, entsprechend 0·1334*g* C und 0·0091*g* H.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{12}H_9O_3NS_2$	Gefunden
C..........	51·61	51·65
H	3·22	3·52

Schwefel und Stickstoff wurden qualitativ nachgewiesen.

Obenstehende Werte zeigen, dass eine Acetylgruppe eingetreten ist und man wird wohl nicht fehlgehen, wenn man die Substitution im Hydroxyl der Phenylgruppe annimmt.

Die Verbindung ist auch in kochendem Wasser sehr schwer, dagegen aber in Äther, Aceton und Benzol schon in der Kälte ziemlich leicht löslich.

o-Oyybenzylidenthiohydantoïn.

```
                                   CNH
                                  /   \
C10H8O2N2S    oder              NH     S
                                 |     |
                                CO-----C=CH.C6H4.OH
```

Der Körper wurde nach der oben beschriebenen Methode dargestellt und aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure gefällt.

Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden Warzen erhalten, welche unter dem Mikroskop aus feinen Prismen sich bestehend erwiesen, die hie und da zu garbenartigen Büscheln vereinigt waren. Die Verbindung schmilzt bei 215° C. unter Zersetzung.

Analyse:

I. 0·2732 *g* der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·5442 *g* CO_2 und 0·0948 *g* H_2O, entsprechend 0·1484 *g* C und 0·01053 *g* C.

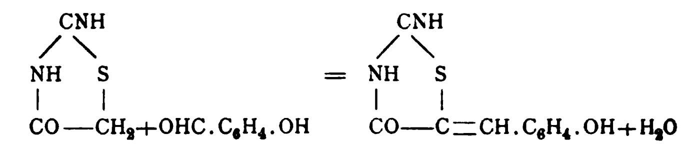
II. 0·2031 *g* gaben 23·6 cm^3 trockenen N bei 18·6° C. und 718·71 *mm* Druck, entsprechend 0·02614 *g* N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_2S$	Gefunden I.	Gefunden II.
C........	54·54	54·32	—
H	3·63	3·85	—
N........	12·73	—	12·87

Der Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

Die Bildung des Körpers erfolgt sonach gemäß der Gleichung:



Die Verbindung ist in Wasser und Aceton auch in der Wärme sehr schwer löslich und in Äther und Benzol vollkommen unlöslich.

Acetyl-*o*-oxybenzylidenthiohydantoïn.

$C_{12}H_{10}O_3N_2S$ oder

```
     CNH
    /   \
  NH     S
  |      |
  CO-----C:CH.C6H4.O.C2H3O
```

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Umkrystallisieren aus 70procentigem Alkohol wurden schöne hellgelbe Nadeln in Drusen erhalten, welche undeutlich zwischen 223 bis 228° C. unter Zersetzung schmolzen. Die Substanz ist in der Wärme in Wasser und Äther nahezu unlöslich, in Aceton und Benzol sehr schwer löslich.

Analyse: 0·2267 *g* der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·4547 *g* CO_2 und 0·0831 *g* H_2O, entsprechend 0·124 *g* C und 0·0092 *g* H.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3N_2S$	Gefunden
C	54·96	54·70
H	3·82	4·05

Der Stickstoff und Schwefel wurden qualitativ nachgewiesen.

o-Oxybenzylidensenfölessigsäure.

$C_{10}H_7O_3NS$ oder

```
     CO
    /   \
  NH     S
  |      |
  CO-----C=CH.C6H4.OH
```

Dieselbe wurde sowohl direct durch Addition hergestellt, als auch aus dem *o*-Oxybenzylidenthiohydantoïn.

a) Directe Darstellung.

Die Condensation unter Einfluss des Ätznatrons verlief hier viel langsamer und war erst nach circa zwei Wochen beendet.

Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol stellte die Substanz hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 230° C. dar.

b) Darstellung aus *o*-Oxybenzylidenthiohydantoïn.

Da das Thiohydantoïn beim Kochen mit Salzsäure in Senfölessigsäure[1] (Dioxythiazol) übergeht, so ließ sich ein analoger Process auch hier erwarten.

5 *g* *o*-Oxybenzylidenthiohydantoïn wurden durch eine halbe Stunde mit starker Salzsäure gekocht und erkalten gelassen, von dem krystallinischen Niederschlag abgesaugt und dieser aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Es ergaben sich hellgelbe, zu Drusen angeordnete Nadeln, welche bei 230° C. unter Zersetzung schmolzen und mit dem oben erhaltenen Körper identisch waren. In den Mutterlaugen war deutlich Ammoniumchlorid nachzuweisen.

Die Verbindung entsteht also nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; CNH \\ \;\;/\quad\backslash \\ NH \quad S \\ \,| \qquad | \\ CO—C{=}CH.C_6H_4.OH \end{array} + H_2O + HCl = \begin{array}{l} \quad\;\; CO \\ \;\;/\quad\backslash \\ NH \quad S \\ \,| \qquad | \\ CO—C{=}CH.C_6H_4.OH \end{array} + NH_4Cl.$$

Analyse: 0·2445 *g* der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 15·4 *cm*³ trockenen N bei 22° C. und 703·72 *mm* Druck, entsprechend 0·0165 *g* N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_7O_3NS$	Gefunden
N	6·34	6·74

Die Verbindung ist selbst in der Wärme in Wasser sehr schwer löslich und in Äther, Aceton und Benzol vollkommen unlöslich.

---

[1] Volhard, Journal für prakt. Chemie, (2), *9*, 6.

Acetyl-*o*-oxybenzylidensenfölessigsäure.

$C_{12}H_9O_4NS$ oder

```
        CO
       /  \
     NH    S
     |     |
     CO —— C : CH.C6H4O.C2H3O
```

Das in analoger Weise dargestellte Acetylproduct stellte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine weiße Nadeln mit schwach röthlichem Stiche dar. Die Verbindung schmilzt scharf bei 171° C. In heißem Wasser und Benzol ist sie schwer löslich, dagegen aber in Äther und Aceton schon in der Kälte.

Analyse: 0·2600 *g* der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·5201 *g* CO_2 und 0·0826 *g* H_2O, entsprechend 0·14184 *g* C und 0·0092 *g* H.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{12}H_9O_4NS$	Gefunden
C..........	54·75	54·55
H	3·42	3·54

Also auch hier war eine Acetylgruppe eingetreten.

Die Acetylproducte besaßen keine Verwandtschaft zur Faser, waren auch viel weniger gefärbt, als ihre Muttersubstanzen.

Auch mit dem *o*-Oxybenzylidenthiohydantoïn und der *o*-Oxybenzylidensenfölessigsäure führten Spaltungsversuche zu keinen fassbaren Producten, in jedem Falle resultierten harzige Massen, die zur weiteren Untersuchung ungeeignet waren.

Die Leichtigkeit, mit der Rhodaninsäure, Senfölessigsäure und Thiohydantoïn mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd Condensationsproducte lieferten, machten es wünschenswert, die Reaction auch auf andere Aldehyde auszudehnen; es wurden deshalb die folgenden Versuche ausgeführt.

Cinnamylenrhodaninsäure.

$C_{12}H_9ONS_2$ oder

```
        CS
       /  \
     NH    S
     |     |
     CO———C=CH.CH : CH.C6H5
```

Je 5 *g* Rhodaninsäure wurden in der bereits beschriebenen Weise mit äquivalenten Mengen von Ätznatron und Zimmtaldehyd zusammengebracht. Um vollständige Lösung zu erzielen, wurde schwach erwärmt.

Die durch Essigsäure gefällte Verbindung wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert, wonach sie lange, goldgelbe Nadeln bildete, welche undeutlich zwischen 208 bis 211° C. unter Zersetzung schmolzen.

Analyse: 0·1902 *g* Substanz gaben 0·408 *g* CO_2 und 0·0649 *g* H_2O, entsprechend 0·11127 *g* C und 0·0072 *g* H.

Diese Werte führen zur erwarteten Formel einer Cinnamylenrhodaninsäure, welche verlangt:

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{12}H_9ONS_2$	Gefunden
C	58·3	58·5
H	3·64	3·78

Der Stickstoff und Schwefel wurden qualitativ nachgewiesen.

Die Bildung des Körpers erfolgt demnach gemäß der Gleichung:

```
     CS                                       CS
    /  \                                     /  \
  NH    S                                  NH    S
  |     |                              =   |     |
  CO———CH2+OHC.CH : CH.C6H5                CO———C:CH.CH: CH.C6H5+H2O
```

Die Verbindung ist in Wasser selbst in der Wärme schwer löslich, dagegen aber in Äther, Aceton und Benzol schon in der Kälte.

Obwohl die Verbindung keine auxochrome Hydroxylgruppe enthält, so hat sie doch infolge ihrer sauren Natur und möglicherweise durch die Häufung der Doppelbindungen entschieden Farbstoffcharakter. Seide und besonders Wolle werden beim Erwärmen mit der wässerigen Lösung des Körpers gelb gefärbt.

Spaltung der Cinnamylenrhodaninsäure.

α-Sulfhydrylcinnamylenakrylsäure.

$$C_{11}H_{10}O_2S \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH{=}CH{-}C_6H_5 \\ | \\ CH{=}C.SH{-}COOH \end{array}$$

3 *g* Cinnamylenrhodaninsäure wurden mit 20 *g* krystallisiertem Barythydrat in der Reibschale verrieben, in circa 300 cm^3 Wasser aufgeschlemmt und durch zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Flüssigkeit war braungelb gefärbt und wurde beim Kochen lichter. Die Lösung wurde von einer kleinen Menge gebildetem kohlensauren Baryt abfiltriert und das Filtrat direct mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, wodurch ein gelblichweißer krystallinischer Niederschlag ausfiel, der in siedendem Alkohol gelöst und wieder durch Wasser gefällt wurde. Unter dem Mikroskop stellte der lichtgelbe Niederschlag feine zu Sternchen vereinigte Nadeln von sehr gleichförmigem Aussehen dar, ohne jede amorphe Beimengung, so dass an der Reinheit der Substanz nicht zu zweifeln war.

Die Verbindung schmilzt scharf bei 149° C., sie ist in Wasser vollkommen unlöslich, wird aber von Aceton, Äther und Benzol schon in der Kälte leicht gelöst.

Analyse:

I. 0·2011 *g* der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·4707 *g* CO_2 und 0·0907 *g* H_2O, entsprechend 0·1284 *g* C und 0·01008 *g* H.

II. 0·1833 *g* gaben beim Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0·2062 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·0283 *g* S.

Diese Werte führen zur Formel einer α-Sulfhydrylcinnamylenakrylsäure, welche verlangt:

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2S$	Gefunden I.	Gefunden II.
C........	64·08	63·85	—
H........	4·84	5·01	—
S........	15·54	—	15·43

Dass kein Stickstoff vorhanden ist, wurde qualitativ nachgewiesen.

Die Spaltung der Cinnamylenrhodaninsäure durch Barythydrat erfolgt also unter Wasseraufnahme nach folgendem Schema:

$$\begin{matrix} & CS & \\ \diagup & & \diagdown \\ NH & & S \\ | & & | \\ CO & \text{—} & C:CH.CH:CH.C_6H_5 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH:CH.C_6H_5 \\ | \\ CH:C.SH.COOH \end{matrix} + CNSH.$$

Im Filtrat von der Rohsäure konnte auch Rhodanwasserstoff mit Leichtigkeit nachgewiesen werden.

Da die Säure eine Sulfhydrylgruppe besitzt und solche Säuren gemäß der Erfahrung von Andreasch[1] und P. Claësson[2] in alkalischer Lösung mit Eisenchlorid Farbenreactionen (»Thioglykolsäurereaction«) geben, so war es naheliegend, auch diese Säure daraufhin zu untersuchen. In der That erhielt man bei Zusatz von einem Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung zu der in Wasser aufgeschlemmten Säure und darauffolgendem Zusatz von Ammoniak oder Alkalien eine schmutzig smaragdgrüne Färbung; es gibt also die Säure eine ganz ähnliche Reaction, wie sie von Andreasch[3] für die Sulfhydrylzimmtsäure angegeben wurde.

Die grüne Färbung verschwindet nach einiger Zeit, offenbar unter Oxydation der Säure zur entsprechenden Disulfidsäure, welche man auch durch Zusatz von Jodlösung zur alkoholischen Säurelösung und Ausfällen mit Wasser in Gestalt

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, *12*, 1390.

[2] Daselbst, *14*, 411.

[3] Monatshefte für Chemie, *10*, 81.

eines eigelben Niederschlages erhalten kann. Analysiert wurde dieselbe nicht, weil sie nur als amorpher Körper erhalten wurde.

Zur weiteren Charakterisierung wurde nach dem Vorgange von F. Suter[1] die Benzylverbindung herzustellen versucht.

Benzyl-α-sulfhydrylcinnamylenakrylsäure.

$$C_{18}H_{16}O_2S \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH:CH:C_6H_5 \\ | \\ CH:C.S.C_7H_7.COOH \end{array}$$

3 *g* Substanz wurden in circa 200 *cm*³ 10procentiger Natronlauge gelöst, mit 12 *g* Benzylchlorid versetzt und geschüttelt; nach wenigen Minuten fiel aus der gelbrothen Lösung ein lichtgelber Niederschlag heraus, welcher, wie die Untersuchung ergab, das Natriumsalz der Benzyl-α-sulfhydrylcinnamylenakrylsäure ist. (Gefunden: 7·39, berechnet für $C_{18}H_{15}NaO_2S$ 7·24% Natrium.) Die Flüssigkeit wurde, ohne vom Niederschlag abzufiltrieren, mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt und die freie Säure, die sich als gelber Niederschlag abgeschieden hatte, durch Schütteln in Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des größten Theiles des Äthers krystallisierte die Säure in sehr feinen, gelben, sich kreuzenden Nadeln aus, wobei das beigemengte Benzylchlorid in der Mutterlauge verblieb. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Äther waren die Krystalle vollkommen analysenrein und schmolzen scharf bei 164° C. Getrocknet stellt die Säure einen seidenglänzenden gelben Krystallfilz dar. Die unten angeführte Analyse bewies, dass man wirklich die Benzylverbindung einer α-Sulfhydrylcinnamylenakrylsäure in den Händen hatte.

Analyse: 0·2031 *g* gaben 0·542 *g* CO_2 und 0·0998 *g* H_2O, entsprechend 0·148 *g* C und 0·01109 *g* H.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_2S$	Gefunden
C	72·97	72·87
H	5·41	5·46

[1] Zeitschrift für physiolog. Chemie, *20*, 562 bis 563.

Die Verbindung ist in Alkohol, Äther und Aceton ziemlich leicht und in Wasser fast unlöslich.

Cinnamylenthiohydantoïn.

$C_{12}H_{10}ON_2S$ oder

```
         CNH
        /   \
      NH     S
      |      |
      CO-----C : CH.CH : CH.C6H5
```

Die in schon beschriebener Weise erhaltene Verbindung wurde durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt und stellte nach dem Trocknen gelbe mikroskopische Nadeln dar. Sie beginnt bei 235° C. sich zu schwärzen, ein Schmelzpunkt konnte nicht wahrgenommen werden.

Analyse:

I. 0·168 *g* gaben 0·3859 *g* CO_2 und 0·0689 *g* H_2O, entsprechend 0·10524 *g* C und 0·00765 *g* H.

II. 0·1829 *g* gaben 20 *cm*³ trockenen N bei 20° C. und 734 *mm* Druck, entsprechend 0·02252 *g* N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{10}ON_2S$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	62·61	62·64	—
H	4·35	4·49	—
N	12·18	—	12·32

Die Verbindung ist in Wasser, Äther und Benzol selbst in der Wärme schwer, leichter dagegen in heißem Aceton löslich.

Cinnamylensenfölessigsäure.

$C_{12}H_9O_2NS$ oder

```
         CO
        /   \
      NH     S
      |      |
      CO-----C : CH.CH : CH.C6H5
```

Wurde auf beide möglichen Arten dargestellt, einerseits direct, anderseits durch Kochen des Cinnamylenthiohydantoïn mit Salzsäure.

Aus ihrer alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt, stellte sie mikroskopische lichtgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkte 214 bis 216° C. dar.

Ein Körper von ganz gleichen Eigenschaften wurde durch halbstündiges Kochen des Cinnamylenthiohydantoïn mit starker Salzsäure erhalten, wobei im Filtrat leicht Salmiak nachgewiesen wurde. Also auch hier vollzog sich die Umsetzung nach der Gleichung:

```
   CNH                                            CO
  /   \                                          /  \
NH     S                      +H2O+HCl =      NH    S                    +NH4Cl.
|      |                                      |     |
CO——C : CH.CH : CH.C6H5                       CO——C : CH.CH : CH.C6H5
```

Analyse: 0·3092 *g* gaben 17 *cm*³ trockenen N bei 22° C. und 733·1 *mm* Druck, entsprechend 0·01886 *g* N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{12}H_9O_2NS$	Gefunden
N	6·06	6·10

Die Verbindung ist in Wasser, Äther und Benzol sehr schwer löslich, selbst in der Wärme, dagegen in Aceton schon in der Kälte leicht löslich.

Bei der Spaltung mit Barythydrat wurde sowohl aus dem Cinnamylenthiohydantoïn, als auch aus der Cinnamylensenfölessigsäure α-Sulfhydrylcinnamylenakrylsäure erhalten, welche leicht durch ihre Eisenreaction, durch den Schmelzpunkt, dann durch die Überführung in die Benzylverbindung und den Schmelzpunkt der letzteren identificiert werden konnte.

Über Condensationen von Amidobenzylalkoholen

von

P. Friedländer.

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. Technologischen Gewerbemuseums zu Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juni 1902.)

Die große Reactionsfähigkeit fetter und aromatischer Aldehyde ist seit längerer Zeit bekannt und eingehend studiert. Die Resultate dieser Untersuchungen sind nicht nur der Wissenschaft, sondern auch in hervorragendem Maße der Industrie zugute gekommen, welche namentlich das Verhalten der Aldehyde gegen aromatische Verbindungen in verschiedenster Richtung fructificiert hat.

Bei den bekanntesten dieser Condensationsvorgänge tritt durchgängig ein Molecül eines aromatischen oder aliphatischen Aldehyds mit zwei Molecülen einer aromatischen Verbindung zu einem Tri-, respective Diphenylmethanderivat zusammen; indessen verläuft dabei die Reaction wohl in allen Fällen so, dass sich zunächst gleiche Molecüle Aldehyd und aromatische Verbindung aldolartig vereinigen und dann in einer zweiten Phase der entstehende Alkohol unter Wasseraustritt mit einem zweiten Molecüle zusammentritt.

$$\text{I.}\quad X\text{—C}\langle{}^{O}_{H} + C_6H_6 = X\text{—CH(OH)—}C_6H_5$$

$$\text{II.}\quad X\text{—CH(OH)—}C_6H_5 + C_6H_6 = X\text{—CH}(C_6H_5)_2 + H_2O.$$

Ein derartiger Verlauf der Condensation wurde von dem Entdecker dieser Reactionen, A. Baeyer, bereits in einer der ersten seiner classischen Arbeiten[1] vermuthet, aber der experimentelle Nachweis gelang erst später und nur in einzelnen Fällen,[2] denn im allgemeinen verläuft die Reaction II schneller als I und es bedarf besonderer Versuchsbedingungen, um die erste Phase zu fixieren.

Man konnte somit a priori erwarten, dass die aromatischen Alkohole sehr condensationsfähige Verbindungen sein würden, und es muss überraschen, dass hiefür im Vergleiche zu den Aldehydcondensationen nur spärliche Experimentalbelege vorliegen.

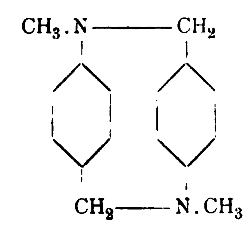
Im Anschlusse an die Baeyer'schen Formaldehydcondensationen gelang kurz darauf V. Meyer und C. Wurster[3] die Darstellung von Diphenylmethan durch Einwirkung von Benzylalkohol auf Benzol; die analogen Condensationen von *m*- und *p*-Nitrobenzylalkohol mit Benzol sind von P. Becker[4] und A. Basler[5] beschrieben, die Bildung von Dinitrodiphenylmethan aus Nitrobenzylalkoholen und Nitrobenzol, respective Nitrotoluol von L. Gattermann und Rüdt.[6] O. Fischer condensierte Benzylalkohol mit Dimethylanilin zu Dimethylamidodiphenylmethan, Paterno und Fileti[7] Benzylalkohol mit Phenol zu Oxydiphenylmethan (mit schlechter Ausbeute).

Die hier benützten Benzylalkohole sind durchgängig stabile, nicht auffallend reactionsfähige Verbindungen, und die Condensationen erfolgen nur bei Anwesenheit eines energischen Condensationsmittels, wie concentrierte Schwefelsäure (in Mischung mit Eisessig). Wesentlich anders verhalten sich jedoch die Amido- und Oxybenzylalkohole. Von diesen sind Saligenin und *o*-Amidobenzylalkohol schon länger bekannt

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., V.
[2] Z, B.: D. R. P. 45.806, 73.147, Kalle & Co.; Frdl., II, S. 26; III, S. 85.
[3] Ber. der Deutschen chem. Ges., VI, 964.
[4] Ibid., XV, 2091.
[5] Ibid., XVI, 2717.
[6] Ibid., XXVII, 2293.
[7] Ibid., IX, 81.

und eingehender untersucht worden. Für *p*-Oxy- und *p*-Amidobenzylalkohole ist aber erst in neuester Zeit eine interessante Bildungsweise beobachtet worden, durch welche sie (wenigstens die Amidoderivate) bequemer zugänglich geworden sind. Nach den Beobachtungen von Manasse[1] und Lederer[2] entsteht beim Stehenlassen einer alkalischen wässerigen Lösung von Phenol mit Formaldehyd in der Kälte Saligenin und daneben, in sehr viel geringerer Quantität allerdings, *p*-Oxybenzylalkohol. In analoger Weise resultiert aus salzsaurem Anilin und Formaldehyd *p*-Amidobenzylalkohol, aus salzsaurem Monomethylanilin und Formaldehyd Monomethyl-*p*-amidobenzylalkohol.[3] Allerdings gelingt es kaum, diese *p*-Verbindungen als solche zu isolieren; sie sind so außerordentlich reactionsfähig, dass sie sich bei den Versuchsbedingungen gleich unter Wasseraustritt zu complicierteren Condensationsproducten mehrerer Molecüle vereinigen, weshalb namentlich die *p*-Oxyderivate vorläufig noch sehr wenig studiert werden konnten.

Bei den *p*-Monoalkyl-*p*-amidobenzylalkoholen sind allerdings krystallisierte Substanzen beobachtet worden, die in dem Patent 97.710[4] von Kalle & Co. für die freien Alkohole angesprochen wurden. Die Untersuchung ergab jedoch für die Monomethylverbindung beispielsweise die Zusammensetzung eines sauerstoffreien Anhydroderivates von der Formel C_8H_9N, welche aber nach einer Moleculargewichtsbestimmung zu verdoppeln ist, so dass für diese Substanz eigentlich nur die folgende Structurformel zulässig erscheint:



1 Ber. der Deutschen chem. Ges., XXVII, 2411.
2 Journ. prakt. Chem., (2), 50.
3 Kalle & Co., D.R.P. 95.184, 95.600, 96.851; Frdl., IV, 52; Frdl., V, 91.
4 Frdl., V, 94.

Außer in dieser dimolecularen treten aber diese Anhydroderivate auch noch in schwer löslichen, amorphen, polymolecularen Formen auf, die zum Theil durch Einwirkung von Säuren, respective Alkalien ineinander überführbar sind.

Die Anhydroderivate der *p*-Oxybenzylalkohole scheinen durchgängig amorph, harzig und zum Theile gefärbt aufzutreten.

Merkwürdigerweise zeigen aber die Anhydroamidobenzylalkohole bei den meisten Reactionen das Verhalten der freien Amidoalkohole. Sie nehmen also wieder Wasser auf und besitzen nun, gewissermaßen im statu nascendi, eine außerordentliche Neigung, sich mit anderen Verbindungen unter Wasserabspaltung zu vereinigen. Die Condensationsfähigkeit aromatischen Basen gegenüber wurde bereits von technischer Seite beobachtet,[1] und ich bin deshalb nicht näher darauf eingegangen.

Noch größer ist aber ihre Fähigkeit, sich mit Phenolen zu verbinden. Es genügt hier schon längeres Stehen der verdünnten wässerigen Lösungen in der Kälte. Beim Erwärmen mit einer äußerst geringen Menge Mineralsäure erfolgt die Vereinigung fast momentan und quantitativ. Die entstehenden Verbindungen sind wohl mit großer Wahrscheinlichkeit als Amidooxydiphenylmethanderivate aufzufassen, da sie sowohl schwach saure, wie basische Eigenschaften zeigen, z. B.:

CH_2OH OH NH_2 OH → CH_2 OH NH_2 OH

Amidobenzylalkohol + Resorcin → Amidodioxydiphenylmethan.

In analoger Weise vereinigen sich auch verschiedene Phenolcarbonsäuren mit Amidobenzylalkoholen. Von diesen Verbindungen ist eine größere Anzahl in den nachstehenden Experimentalarbeiten beschrieben und in verschiedenen Derivaten etc. näher charakterisiert.

[1] Kalle & Co., D. R. P.

Im Anschlusse hieran wurden auch die isomeren Condensationsproducte von *o*-Amidobenzylalkohol und Phenolen dargestellt und beschrieben.

Die Leichtigkeit, mit welcher sämmtliche Condensationsvorgänge verlaufen, lässt es nicht unmöglich erscheinen, dass derartige Reactionen auch im Pflanzenkörper vor sich gehen, umso mehr als die wenn auch nur vorübergehende Entstehung von Formaldehyd in den grünen Zellen große Wahrscheinlichkeit für sich hat. Allerdings sind meines Wissens einfache Diphenylmethanderivate im Pflanzenorganismus bisher nicht beobachtet, dafür aber Xanthonderivate und namentlich zahlreiche Oxyanthrachinone und deren Reductionsproducte.

Die Bildung der letzteren etwa aus einem Condensationsproducte eines Oxybenzylalkohols und beispielsweise Gallussäure

CH_2OH, HO + HO.OC, OH, OH, OH → HO, CH_2, HOOC, OH, OH, OH →

HO, CH_2, CO, OH, OH, OH

hätte nichts auffallendes, wenn man sich der Leichtigkeit erinnert, mit der Oxy-*o*-benzoyl-, wie -benzylbenzoesäuren durch Wasserabspaltung in Anthracenderivate übergeführt werden können.

Condensationen mit *p*-Amidobenzylalkohol.

(Gemeinsam mit B. v. Horváth bearbeitet.)

Der zu den nachstehend beschriebenen Condensationen verwandte *p*-Amidobenzylalkohol ist in reiner Form zuerst von der Farbenfabrik Kalle & Co.,[1] von G. und O. Fischer[2]

[1] D. R. P. 83.544, Frdl., IV, 50.
Ber., XXVIII, 879.

und von O. Dimroth und J. Thiele[1] durch alkalische Reduction des *p*-Nitrobenzylalkohols erhalten worden. Die Verbindung ist durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, mit welcher sie schon bei Gegenwart einer kleinen Menge einer Säure Wasser verliert und in mehr oder weniger complicierte, amorphe, schwerlösliche Anhydroderivate übergeht, die sich nicht mehr in die monomoleculare Verbindung zurückverwandeln lassen, trotzdem aber bei verschiedenen Reactionen das Verhalten des uncondensierten Amidobenzylalkohols zeigen.

Nach einer interessanten Beobachtung von Kalle & Co.[2] werden diese Anhydroderivate erhalten, wenn man gleiche Molecüle Formaldehyd und salzsaures Anilin in wässeriger Lösung aufeinander einwirken lässt. Wir haben jedoch zur Beschaffung unseres Ausgangsmaterials von dieser Reaction zunächst keinen Gebrauch gemacht, sondern uns *p*-Amidobenzylalkohol aus *p*-Nitrobenzylalkohol im wesentlichen nach den Angaben des D. R. P. 83.544 in folgender Weise dargestellt:

Eine heiße Lösung von 2 *g* Chlorcalcium in $^1/_2$ *l* Wasser wird mit 50 *g* Zinkstaub versetzt und unter sehr kräftigem Rühren mit einem Intensivrührer allmählich 20 *g* Nitrobenzylalkohol zugegeben, wobei die Beendigung der beim Eintragen eintretenden, von Aufwallen begleiteten heftigen Reaction jedesmal erst abgewartet wird. Man kocht hierauf noch circa $^1/_2$ Stunde, filtriert heiß und fällt aus dem farblosen Filtrate den Kalk mit etwas Soda aus.

Die Lösung, welche nahezu die theoretische Menge *p*-Amidobenzylalkohol enthält, wurde entweder als solche zu den Condensationen benützt, da dieselben sämmtlich auch in verdünnter wässeriger Lösung vor sich gehen, oder wir schieden aus dem Filtrate (vor dem Ausfällen des Kalkes) den *p*-Amidobenzylalkohol in Form eines in Wasser unlöslichen, fast weißen, amorphen Anhydroderivates durch Ansäuern mit Essigsäure und Erwärmen ab und benützten den abgesaugten Niederschlag in noch feuchtem Zustande mit dem gleichen Erfolge.

[1] Ber., XXVIII, 914.
[2] D. R. P. 95.184, Frdl., IV, 52.



Für die folgenden Condensationen ist es gleichgiltig, ob man die wässerige Lösung des uncondensierten Alkohols oder sein Anhydroderivat benützt. Die Reactionsproducte sind in beiden Fällen die gleichen.

CH_2

OH OH NH_2

o-*p*-Dioxy-*p'*-amidodiphenylmethan.

Die Verbindung ist das Hauptproduct der Reaction zwischen Resorcin und *p*-Amidobenzylalkohol bei Gegenwart von etwas Säure. Daneben bildet sich aber stets, selbst bei Anwendung äquimolecularer Mengen, eine Verbindung durch Vereinigung zweier Molecüle Amidobenzylalkohol und einem Molecül Resorcin, die durch ihre geringere Löslichkeit leicht von der ersten getrennt werden kann. Der äußere Verlauf der Reaction ist folgender:

In einer Lösung des uncondensierten *p*-Amidobenzylalkohols (siebe oben) wird die äquimoleculare Menge Resorcin gelöst und in der Hitze allmählich verdünnte Schwefelsäure zugegeben, bis der zuerst entstehende Niederschlag (von Anhydrobenzylalkohol) wieder in Lösung gegangen ist. Die Flüssigkeit erfüllt sich in kurzer Zeit mit glänzenden weißen Nädelchen, deren Menge beim Abkühlen nur unbedeutend zunimmt, falls kein Überschuss von Schwefelsäure zugesetzt ist, in dem sie leichter löslich sind. In diesem Falle stumpft man zweckmäßig mit Soda vorsichtig ab. Die Nädelchen bestehen aus dem Sulfat des weiter unten beschriebenen Condensationsproductes. Aus dem Filtrate desselben fällt durch Zusatz von überschüssigem Bicarbonat das Hauptproduct der Condensation in Form eines kaum gefärbten, dicken Öls aus, das nur langsam krystallinisch erstarrt. Die Substanz zeigt kein großes Krystallisationsvermögen; am besten erhält man sie krystallisiert durch langsames Abkühlen der lauwarm gesättigten wässerigen Lösung oder durch langsames Verdunsten einer Lösung in Essigäther. Sie bildet dann farblose

glänzende Täfelchen, die bei 160 bis 161° schmelzen. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0·2595 *g* Substanz gaben 0·6870 *g* CO_2 und 0·1504 *g* H_2O.
0·2185 *g* Substanz gaben 0·6152 *g* CO_2 und 0·1284 *g* H_2O.
0·3697 *g* Substanz gaben 21·4 *cm*^{3} N bei 16° und 758·5 *mm*.
0·3085 *g* Substanz gaben 17·4 *cm*^{3} N bei 15° und 736 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{13}H_{13}NO_2$
C	72·20	71·96	—	—	72·51
H	6·43	6·53	—	—	6·10
N	—	—	6·94	6·58	6·53

Dioxyamidodiphenylmethan ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigäther und Eisessig, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in kaltem, in Benzol und Ligroin. Die Verbindung besitzt sowohl basische, wie schwach saure Eigenschaften. Sie löst sich in Natronlauge und fällt daraus durch Kohlensäure wieder aus. Die Salze mit Säuren sind durchgängig sehr leicht löslich, nur das oxalsaure Salz bildet einen schwer löslichen Niederschlag. Platinchlorid wird von der salzsauren Lösung allmählich reduciert.

Mit Diazobenzolsulfosäure erhält man in alkalischer Lösung momentan einen gelbrothen, leicht löslichen Azofarbstoff.

CH_2 CH_2
NH_2 HO OH NH_2

Diamidodibenzylresorcin.

Die Entstehung des schwerlöslichen Sulfats dieser Verbindung ist vorstehend beschrieben; man erhält daraus die freie Base durch Lösen des Sulfats in viel heißem, mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser und Fällen mit essigsaurem Natron in der Hitze in Form glitzernder weißer Nädelchen, die auch in heißem Wasser schwer löslich sind, dagegen von heißem

Alkohol und von Eisessig leicht aufgenommen werden. Fast unlöslich in Benzol, Ligroin und Chloroform.

Schmelzpunkt 212 bis 213°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·2798 *g* Substanz gaben 0·7689 *g* CO_2 und 0·1799 *g* H_2O.
0·1250 *g* Substanz gaben 0·3428 *g* CO_2 und 0·0726 *g* H_2O.
0·2810 *g* Substanz gaben 22·2 cm^3 N bei 20° und 758 *mm*.
0·2416 *g* Substanz gaben 18·2 cm^3 N bei 14° und 758 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_2$
C	74·94	74·80	—	—	75·00
H	7·14	6·45	—	—	6·25
N	—	—	9·04	8·84	8·75

In Übereinstimmung hiemit steht die Zusammensetzung der Salze. Das Sulfat $C_{20}H_{20}N_2O_2$ H_2SO_4 ist in Wasser sehr schwer löslich, wesentlich leichter das salzsaure Salz, aus dessen warmer Lösung sich auf Zusatz von Platinchlorid ein Platindoppelsalz von der Zusammensetzung $C_{20}H_{20}N_2O_2 . H_2PtCl_6$ in glänzenden bräunlichgelben Prismen abscheidet.

0·1820 *g* Substanz gaben 0·2146 *g* AgCl.
0·1672 *g* Substanz gaben 0·1954 *g* AgCl.
0·1589 *g* Substanz gaben 0·0445 *g* Pt.
0·2466 *g* Substanz gaben 0·0657 *g* Pt.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
Cl	29·16	28·98	29·17
Pt	26·70	26·66	26·71

Die Anwesenheit von Hydroxylgruppen in der Verbindung ergibt sich aus ihrer Löslichkeit in Natronlauge.

Sie ist danach entstanden durch Vereinigung von 2 Molecülen Amidobenzylalkohol mit 1 Molecül Resorcin unter Austritt von 2 Molecülen H_2O, welcher Vorgang durch mehrere Structurformeln ausgedrückt werden kann. Die obige scheint

die wahrscheinlichste, weil die Verbindung sich in alkalischer Lösung mit Diazoverbindungen nicht vereinigt, daher wohl beide combinationsfähige Wasserstoffatome des Resorcins substituiert enthält. Allmählich tritt allerdings beim Stehen eine gelbrothe Färbung ein, doch dürfte dies auf eine ähnliche Spaltung des Moleculs zurückzuführen sein, wie sie, nur sehr viel schneller, auch Dioxydinaphtylmethan durch Diazoverbindungen erleidet.

CH_2

HO NH_2

p-Amidophenyl-α-oxynaphtylmethan.

Beim Kochen einer verdünnten, mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung von *p*-Amidobenzylalkohol mit der äquivalenten Menge α-Naphtol geht letzteres schnell in Lösung, und beim Erkalten scheidet sich, noch vollständiger auf Zusatz von etwas concentrierter Salzsäure, ein schwer lösliches, salzsaures Salz ab, das abgesaugt und in wässeriger Lösung durch Bicarbonat zersetzt wird. Die freie Base wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzpunkte 174 bis 175° rein erhalten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1156 *g* Substanz gaben 0·3490 *g* CO_2 und 0·120 *g* H_2O.
0·1166 *g* Substanz gaben 0·3535 *g* CO_2.
0·1455 *g* Substanz gaben 7·6 *cm*³ N bei 20° und 756 *mm*.
0·1295 *g* Substanz gaben 7·2 *cm*³ N bei 28° und 752 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{17}H_{15}NO$
C	82·35	81·84	—	—	81·93
H	6·46	6·21	—	—	6·02
N	—	—	5·94	6·03	5·62

Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzolkohlenwasserstoffen und Ligroin, leicht in Essigäther, Alkohol, Äther und Eisessig.

Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe folgt aus der Löslichkeit in Natronlauge, die der Amidogruppe aus der Diazotierbarbeit der Verbindung in saurer Lösung.

Das salzsaure Salz besitzt die Zusammensetzung $C_{17}H_{15}NO.HCl$; weiße Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht, in Salzsäure schwer löslich sind.

0·1414 *g* Substanz gaben 0·0720 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
HCl	12·94	12·63

Platinchlorid erzeugt in der Lösung einen gelben amorphen Niederschlag, der sich beim Erwärmen dunkel färbt.

Acetylderivat, $C_{10}H_6OH—CH_2—C_6H_4NH.COCH_3$. Bildet sich bei kurzem Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 124 bis 126°. Unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und heißem Benzol, sowie in Natronlauge.

0·1815 *g* Substanz gaben 0·5202 *g* CO_2 und 0·1021 *g* H_2O.
0·1930 *g* Substanz gaben 8·95 *cm*³ N bei 23° und 753 *mm*.
0·2910 *g* Substanz gaben 8·85 *cm*³ N bei 22° und 754 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
C	78·16	—	—	78·35
H	6 25	—	—	5·84
N	—	5·17	4·92	4·81

Condensationen von *o*-Amidobenzylalkohol.

o-Amidobenzylalkohol wurde zuerst von P. Friedländer und R. Henriques[1] durch Reduction von *o*-Nitrobenzylalkohol

[1] Ber., XV, 2109.

erhalten. J. Gabriel und Th. Posner[1] schlagen eine kleine Modification der Reductionsmethode vor, die darin besteht, statt die salzsaure alkoholische Lösung allmählich mit Zinkstaub zu versetzen, in die alkoholische Lösung des Nitrobenzylalkohols Zinkstreifen zu geben und allmählich anzusäuern. Man verfährt zweckmäßig in folgender Weise:

o-Nitrobenzylalkohol wird in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, die auf 0° abgekühlte Lösung mit zwei Theilen Zinkstaub versetzt und nun unter Rühren und starker äußerer Kühlung, so dass die Temperatur nicht über 10° steigt, tropfenweise concentrierte Salzsäure zugegeben, bis eine lebhafte Wasserstoffentwickelung und die nicht mehr steigende Temperatur die Beendigung der Reaction anzeigt. Man übersättigt hierauf die vom Zinkstaube filtrierte Lösung mit starker Natronlauge, äthert aus und krystallisiert den Ätherrückstand einmal aus Benzol um. Der so in weißen Krystallen vom Schmelzpunkte 83° erhaltene Amidobenzylalkohol ist entgegen früheren Angaben licht- und luftbeständig und färbt sich nicht bräunlich.

Entsprechend der im Vergleiche zum *p*-Amidobenzylalkohol bedeutend größeren Beständigkeit der *o*-Verbindung, die durch Säuren erst bei höherer Temperatur anhydrisiert wird,[1] ist auch die Neigung derselben, sich mit Phenolen unter Wasseraustritt zu vereinigen, eine wesentlich geringere. Trotzdem gehen auch hier die Condensationen in wässeriger Lösung bei Gegenwart von wenig verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure meist glatt vor sich.

o-*p*-Dioxy-*o'*-amidodiphenylmethan.

Gleiche Theile *o*-Amidobenzylalkohol und Resorcin werden heiß in wenig Wasser gelöst und mit wenig verdünnter Schwefelsäure so lange gekocht, bis in einer Probe der

[1] Ber., XXVII, 3512.

durch Natronlauge zunächst ausfallende Niederschlag sich bei weiterem Zusatz wieder völlig löst. Aus der roth gefärbten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten Nadeln aus, die abgesaugt und mit Bicarbonat zersetzt werden. Die so erhaltene freie Base wird aus Wasser, eventuell unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisiert und bildet dann schwach gelblich gefärbte, büschelförmig angeordnete Nadeln, die bei 158 bis 159° schmelzen.

0·1051 *g* Substanz gaben 0·2786 *g* CO_2 und 0·0581 *g* H_2O.
0·2131 *g* Substanz gaben 0·5658 *g* CO_2 und 0·1201 *g* H_2O.
0·1312 *g* Substanz gaben 7·75 *cm*³ N bei 18° und 742 *mm*.
0·1401 *g* Substanz gaben 8·3 *cm*³ N bei 20° und 752 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{13}H_{13}NO_2$
C	72·29	72·44	—	—	72·55
H	6·14	6·26	—	—	6·05
N	—	—	6·65	6·70	6·51

Die Verbindung ist schwer löslich in Benzol, Ligroin, Chloroform und kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol, Äther und Eisessig.

Sulfat $(C_{13}H_{13}NO_2)_2H_2SO_4$. In kaltem Wasser schwer lösliche, schwach röthlich gefärbte Nadeln.

0·1008 *g* Substanz gaben 0·438 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
H_2SO_4	18·25	18·56

Das salzsaure Salz krystallisiert aus heißem Wasser gleichfalls in röthlichen Nadeln, die in kaltem Wasser und Salzsäure schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Platinchlorid wird von der Lösung reduciert.

Beim Erwärmen der Verbindung mit Essigsäureanhydrid bildet sich eine alkalilösliche Acetylverbindung, die jedoch nicht fest erhalten werden konnte.

o-o-p-Trioxy-*o'*-amidodiphenylmethan.

Die Darstellung dieser Verbindung aus Phloroglucin und Amidobenzylalkohol erfolgt wie die des Dioxyderivats. Man arbeitet zweckmäßig in möglichst concentrierter Lösung und rasch, um eine mit Rothfärbung verbundene Oxydation zu vermeiden. Feine weiße Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser.

0·2312 *g* Substanz gaben 0·5698 *g* CO_2 und 0·1217 *g* H_2O.
0·1985 *g* Substanz gaben 0·4896 *g* CO_2 und 0·1070 *g* H_2O.
0·2125 *g* Substanz gaben 11·7 cm^3 N bei 20° und 744 *mm*.
0·2010 *g* Substanz gaben 11·3 cm^3 N bei 21° und 744 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{13}H_{13}NO_3$
C	67·22	67·30	—	—	67·53
H	5·85	5·98	—	—	5·62
N	—	—	6·18	6·27	6·06

Das schwefelsaure Salz bildet farblose Nadeln, das salzsaure krystallisiert aus Wasser in ziemlich schwer löslichen, röthlichen Prismen.

0·1538 *g* Substanz gaben 0·0984 *g* AgCl.
0·1244 *g* Substanz gaben 0·0789 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{13}NO_3.HCl$
HCl	16·24	16·00	16·62

Die alkalische Lösung oxydiert sich an der Luft schnell unter Rothfärbung.

Condensationen mit Monoalkyl-*p*-amidobenzylalkohol.

Käufliches Monomethylanilin wurde durch sein Nitrosamin in bekannter Weise gereinigt und mit verdünnter Salzsäure bis zum ganz geringen Vorwalten derselben (Bläuung von Congopapier) gelöst. Zu der abgekühlten Lösung setzt man die berechnete Menge einer 40procentigen wässerigen Formaldehydlösung unter Umrühren zu und lässt stehen. Schon nach einigen Stunden beginnt die Abscheidung feiner weißer Nadeln, deren Menge nach 12 bis 24 Stunden nicht mehr zunimmt. (Beschleunigt wird die Abscheidung, wenn man die Lösung des salzsauren Monomethylanilins vor Zugabe des Formaldehyds mit circa dem doppelten Volum Alkohol versetzt.) Die Substanz wird hierauf abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ.

Die Verbindung ist in Wasser und verdünnten Säuren auch in der Kälte ziemlich leicht löslich, schwerer in concentrierter Salzsäure, aus der sie bei schnellem Operieren ohne Zersetzung umkrystallisiert werden kann. Bei längerem Kochen (auch mit Wasser) tritt allmählich eine Abspaltung von Formaldehyd ein. In Alkohol, Äther, Benzol etc. ist sie unlöslich. In reinem Zustande beständig, nimmt sie beim Liegen an der Luft und am Lichte allmählich eine gelblichgrüne Färbung an, die auf Bildung schwerer löslicher Condensationsproducte zurückzuführen ist. Beim Zersetzen mit Natronlauge entstehen dann Verbindungen, die in Benzol nicht mehr vollständig löslich sind. In verschlossenem Gefäße und im Dunkeln lässt sie sich anscheinend beliebig lange unverändert aufheben.

Die Analyse ergab, dass hier das salzsaure Salz einer Base von der empirischen Zusammensetzung $C_8H_9N.HCl$ vorliegt. Das gesammte Chlor ist durch Silbernitrat aus wässeriger, mit Salpetersäure angesäuerter Lösung sofort fällbar.

0·6014 *g* Substanz gaben 0·5531 *g* AgCl.
0·3516 *g* Substanz gaben 0·3231 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_9N.HCl$
Cl	22·75	22·73	22·83

Die Darstellung der diesem salzsauren Salze zugrunde liegenden Base erfordert ihrer leichten Veränderlichkeit wegen besondere Vorsichtsmaßregeln. Man verfährt zweckmäßig in folgender Weise:

Circa 10 *g* des salzsauren Salzes werden mit etwas Wasser in einem Scheidetrichter aufgeschlämmt, in der Kälte mit überschüssiger Natronlauge versetzt und die sich zunächst amorph abscheidende Base sofort mit Äther, besser Benzol ausgeschüttelt. Bei Verwendung von reinem unzersetzten Salz geht hiebei alles in Lösung; anderenfalls bleibt mehr oder weniger eines pulverigen Niederschlags ungelöst.

Die Äther- oder Benzollösung wird hierauf filtriert, mit entwässertem Sulfat getrocknet und hinterlässt dann beim Verdunsten durchsichtige glänzende Krystalle, die bei ungestörter Krystallisation leicht mehrere Millimeter Durchmesser erreichen. Dieselben lösen sich sehr leicht in Benzol und Chloroform. leicht in Äther, etwas schwieriger in kaltem Ligroin, aus dem sie sich gut umkrystallisieren lassen, und sind in Wasser unlöslich.

Zur Analyse wurde die Base über Ätzkali getrocknet, da sie schon durch die geringsten Spuren Säure im Schwefelsäure-exsiccator gelb gefärbt wird und dann ihre Löslichkeit verliert.

0·1659 *g* Substanz gaben 0·4894 *g* CO_2 und 0·1139 *g* H_2O.
0·1410 *g* Substanz gaben 0·4165 *g* CO_2 und 0·0969 *g* H_2O.
0·1749 *g* Substanz gaben 17·6 cm^3 N bei 14° und 758 *mm*.
0·1733 *g* Substanz gaben 18·0 cm^3 N bei 17° und 750 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C_8H_9N
C	80·44	80·56	80·67
H	7·63	7·64	7·56
N	11·81	11·90	11·76

Trocken erhitzt, schmilzt die Base bei 205 bis 210°, doch tritt schon vorher unter Gelbfärbung eine Zersetzung ein. Eine ähnliche erleidet sie auch beim Kochen mit Alkohol, wobei sie zum Theil in einen weißen, pulverigen, unlöslichen Körper über-

geht, den man auch erhält, wenn man das salzsaure Salz mit Ammoniak statt mit überschüssiger Natronlauge zersetzt. In verdünnter Salzsäure sind diese Substanzen, die nicht krystallisiert erhalten wurden, löslich und wandeln sich damit allmählich in das ursprüngliche salzsaure Salz um. Vermuthlich liegen hier compliciertere Condensations-, respective Polymerisationsproducte vor.

Aufschluss über die Constitution der Verbindung gab ihr Verhalten gegen Reductionsmittel. Kocht man die wässerige, mit Salzsäure angesäuerte Lösung des salzsauren Salzes einige Zeit mit Zinkstaub, übersättigt mit Natronlauge in der Kälte und destilliert mit Wasserdampf, so geht ein leicht flüchtiges Öl von charakteristischem, an Kampfer erinnerndem Geruch über, das, aus dem Destillat ausgeäthert, den Siedepunkt des Monomethyl-*p*-toluidins zeigte (208°). Da dasselbe, wie auch sein Acetylderivat flüssig ist, wurde zur weiteren Identificierung das Nitrosamins durch Zusatz von Nitrit zur Lösung der Base in der ausreichenden Menge Salzsäure dargestellt. Der in gelblichen Blättchen ausfallende Niederschlag krystallisiert aus Ligroin in schönen honiggelben Prismen von sehr charakteristischem, anhaftendem Geruche und zeigte den Schmelzpunkt 51 bis 52° und die Zusammensetzung des Nitrosomethyl-*p*-Toluidins.[1]

0·1656 *g* Substanz gaben 27·1 cm^3 N bei 16° und 746 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4CH_3N.(NO)CH_3$
N........	18·72	18·66

Es folgt hieraus, dass bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Monomethylanilin ersterer ein *p*-Wasserstoffatom des Monomethylanilins substituiert hat, aller Wahrscheinlichkeit nach zunächst unter Bildung von Monomethyl-*p*-amidobenzylalkohol, respective dessen Anhydroderivats, das dann durch Zinkstaub zu Monomethyl-*p*-toluidin reduciert wird. In analoger Weise erhielt O. Fischer aus *p*-Amidobenzylalkohol *p*-Toluidin.

[1] Thomsen, Ber., X, S. 1582.

Wir vermutheten anfänglich in der sauerstoffreien Base C_8H_9N wegen ihrer leichten Löslichkeit einen Körper vor uns zu haben, der sich vom Methyl-*p*-amidobenzylalkohol in folgender Weise durch Wasserabspaltung ableitet:

CH_2OH — C_6H_4 — $NHCH_3$ → $C_6H_4\langle CH_2, NCH_3\rangle$

Eine Moleculargewichtsbestimmung ergab jedoch das doppelte Moleculargewicht.

Der Erstarrungspunkt von 10·813 *g* Benzol wurde durch 0·1822 *g* Substanz um 0·375° erniedrigt, woraus sich unter Zugrundelegung der bekannten Constanten ein Moleculargewicht von 224 berechnet. $C_8H_9N = 119$, $C_{16}H_{18}N_2 = 238$. Die freie Base hat demnach die Formel $C_{16}H_{18}N_2$ und ist aller Wahrscheinlichkeit nach durch Vereinigung von zwei Molecülen des nicht isolierbaren Monomethyl-*p*-amidobenzylalkohols unter Austritt von zwei Molecülen H_2O in folgender Weise entstanden:

CH_2OH — C_6H_4 — $NHCH_3$ + $NH.CH_3$ — C_6H_4 — CH_2OH → CH_2 — C_6H_4 — NCH_3 / $N.CH_3$ — C_6H_4 — CH_2 (ring: CH_2——$N.CH_3$, NCH_3——CH_2)

Anhydro-Monoäthyl-*p*-amidobenzylalkohol.

Die Einwirkung von Formaldehyd auf die äquimoleculare Menge salzsauren Monoäthylanilins in wässeriger Lösung verläuft so analog wie beim Monomethylanilin, dass von einer ausführlichen Beschreibung Abstand genommen werden kann. Das in weißen Nadeln ausfallende Salz des Anhydroäthylamidobenzylalkohols ist in Wasser etwas schwerer löslich und

zeigt im übrigen die gleichen Zersetzungserscheinungen. Es besitzt die Zusammensetzung $(C_9H_{11}N.HCl)_2$.

0·4901 *g* Substanz gaben 0·4104 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl...........	20·72	20·95

Die daraus dargestellte Base zeigt etwa die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das niedere Homologe, ist aber etwas weniger leicht polymerisierbar. Sie löst sich in Alkohol, dem einige Tropfen Natronlauge zugesetzt sind, unverändert und krystallisiert daraus in langen farblosen Nadeln, die bei 79 bis 80° schmelzen. Die über Ätzkali getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·1598 *g* Substanz gaben 0·4748 *g* CO_2 und 0·1219 *g* H_2O.
0·1661 *g* Substanz gaben 15·1 cm^3 N bei 14° und 755 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}N$
C	81·08	81·20
H	8·48	8·27
N	10·62	10·53

Zu den nachfolgend beschriebenen Condensationen wurden die salzsauren Anhydrobenzylalkohole verwendet, wie sie bei directer Einwirkung von Formaldehyd auf die salzsauren Basen entstehen. Die Vereinigung derselben mit den verschiedenen Phenolen wurde durch Erwärmen der verdünnten wässerigen Lösung beider Componenten unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure herbeigeführt. Sie erfolgt aber auch ohne Zusatz von Säure und langsam auch beim Stehenlassen in der Kälte, endlich auch beim Zusammenschmelzen ohne Lösungsmittel. Die Reactionen verlaufen quantitativ und einheitlich, nur bei der Einwirkung auf Resorcin bilden sich stets zwei Producte.

$$HO-C_6H_3(OH)-CH_2-C_6H_4-NH.CH_3$$

o-*p*-Dioxymethyl-*p'*-amidodiphenylmethan.

22 *g* Resorcin werden in circa 200 *cm*³ Wasser unter Zusatz von circa 20 *cm*³ verdünnter Schwefelsäure (1:10) gelöst und in der Hitze allmählich 30 *g* salzsaurer Anhydromethylamidobenzylalkohol eingetragen. Man kocht kurze Zeit, bis eine Probe sich vollständig klar in überschüssiger Natronlauge löst, stumpft die überschüssige Säure ab und filtriert von den beim Erkalten abgeschiedenen Krystallen eines schwer löslichen Sulfats ab. Aus dem Filtrate scheiden sich auf Zusatz von Bicarbonat schnell krystallinisch werdende Flocken des Diphenylmethanderivats ab, das zur völligen Reinigung nur einmal aus Wasser umkrystallisiert zu werden braucht. Man erhält es so in schwach rosa gefärbten, glänzenden Krystallen, die bei 111 bis 112° schmelzen. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0·1425 *g* Substanz gaben 0·3843 *g* CO_2 und 0·0859 *g* H_2O.
0·1397 *g* Substanz gaben 7·9 *cm*³ N bei 21° und 744 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{15}NO_2$
C	73·55	—	73·36
H	6·71	—	6·55
N	—	6·29	6·11

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Eisessig und Essigäther, schwer in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Sie löst sich sowohl in verdünnter Natronlauge, wie in verdünnten Mineralsäuren.

Das **Sulfat** ist ölig, das **salzsaure Salz** ist in überschüssiger concentrierter Salzsäure ziemlich schwer löslich und scheidet sich in glänzenden röthlichen Kryställchen aus, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

0·4007 *g* Substanz gaben 0·2136 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{15}NO_2.HCl$
C	13·18	13·37

Das Platindoppelsalz ist leicht löslich und zersetzt sich beim Erwärmen, das Nitrat krystallisiert aus wenig Wasser in glänzenden weißen Blättern.

Die Base färbt sich in alkalischer Lösung an der Luft roth und wird, wie zu erwarten, von Oxydationsmitteln leicht angegriffen. Sie reduciert beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung und wird durch wenig Bleisuperoxyd in Eisessig in einen rothvioletten Farbstoff übergeführt.

Mit salpetriger Säure bildet sich ein festes alkalilösliches Nitrosoderivat, mit Diazobenzolsulfosäure ein gelbstichig rother Azofarbstoff. Eine alkalilösliche Acetylverbindung wurde nur als dickes Öl erhalten und nicht näher untersucht.

Die neben obiger Verbindung bei der Condensation von Resorcin mit Anhydrobenzylalkohol sich bildende schwer lösliche, deren Sulfat sich fast vollständig in reinem Zustande ausscheidet, besitzt vermuthlich die Formel:

CH_2 CH_2

$(CH_3)HN$ HO OH $NH.CH_3$

In größerer Menge erhält man ihr Sulfat, wenn man auf Resorcin zwei Molecüle Anhydrobenzylalkohol einwirken lässt oder letzteren auf fertiges Diphenylmethanderivat. Aus dem Sulfat wird die Verbindung durch Bicarbonat in Freiheit gesetzt und aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sie in schwach rosa gefärbten Blättern vom Schmelzpunkte 174 bis 175° resultiert. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·1502 *g* Substanz gaben 0·4169 *g* CO_2 und 0·0945 *g* H_2O.
0·1712 *g* Substanz gaben 12·5 cm^3 N bei 21° und 755 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_2$
C	75·70	—	75·86
H	6·99	—	6·89
N	—	8·26	8·05

Kaum löslich in Ligroin und in kaltem Wasser, schwer in heißem, in Äther, Benzol, Chloroform, leicht in Alkohol, Essigäther und Eisessig. Von Salzen wurden dargestellt:

Sulfat $C_{22}H_{24}N_2O_2 . H_2SO_4$. Schwer löslich in heißem Wasser, etwas leichter in verdünnter Schwefelsäure.

0·3802 *g* Substanz gaben 0·1926 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
S	6·96	7·15

Hydrochlorat $C_{22}H_{24}N_2O_2 . 2HCl$, weiße Blättchen, leicht löslich in heißem Wasser, schwer in concentrierter Salzsäure.

0·1820 *g* Substanz gaben 0·1229 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl	16·71	16·85

Nitrat. Große farblose Blätter, die bei 174° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in heißem Wasser.

Platindoppelsalz. Kleine gelbe Nadeln, die sich unter Zersetzung schnell grün färben.

Gegen Oxydationsmittel verhält sich die Verbindung wie das Diphenylmethanderivat. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft roth, und mit Bleisuperoxyd entsteht eine rothviolette Färbung in Eisessig.

Die Einwirkung von Anhydromonoäthyl-*p*-amidobenzylalkohol auf Resorcin verläuft so völlig analog der oben geschilderten, dass ich mich auf die Beschreibung der entstehenden Verbindungen beschränke. Auch hier bilden sich gleichzeitig zwei Reactionsproducte.

CH_2 HO OH NHC_2H_5

o-*p*-Dioxy-*p'*-äthylamidodiphenylmethan.

Wegen der größeren Löslichkeit des Sulfats der schwerer löslichen Verbindung ist es zweckmäßig, dieselben zusammen aus schwefelsaurer Lösung durch Bicarbonat zu fällen und dann mit Wasser auszukochen, wobei obiges Diphenylmethanderivat in Lösung geht und sich beim Erkalten des Filtrats in rosa gefärbten, glänzenden Nadeln wieder ausscheidet.

Leicht löslich in heißem Wasser, heißem Xylol, in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigäther, schwer in Benzol und Chloroform. Schmelzpunkt 154 bis 155°.

0·1614 *g* Substanz gaben 0·4371 *g* CO_2 und 0·1032 *g* H_2O.
0·1847 *g* Substanz gaben 9·9 *cm*³ N bei 23° und 755 *mm*.

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{17}NO_2$
C	73·86	—	74·07
H	7·10	—	7·00
N	—	6·00	5·76

Die Salze sind ölig und sehr leicht löslich.

Das schwerer lösliche Condensationsproduct von der Formel:

CH_2 CH_2 C_2H_5HN HO OH NHC_2H_5

bleibt beim Auskochen mit Wasser zunächst ölig zurück, wird durch Lösen in wenig heißer, verdünnter Schwefelsäure in sein gut krystallisierendes Sulfat umgewandelt und nach Umkrystallisieren desselben wieder durch Bicarbonat regeneriert. Aus warmem Xylol erhält man es in rosafarbenen Krystallen vom Schmelzpunkte 101°.

0·1611 *g* Substanz gaben 0·4508 *g* CO_2 und 0·1109 *g* H_2O.
0·1723 *g* Substanz gaben 11·2 *cm*³ N bei 20° und 746 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{24}H_{28}N_2O_2$
C........	76·32	—	76·59
H........	7·65	—	7·45
N........	—	7·30	7·45

In Lösungsmitteln wesentlich leichter löslich als das Methylderivat. Das salzsaure Salz bildet glänzende, leicht lösliche Blättchen, das Sulfat $C_{24}H_{28}N_2O_2H_2SO_4$ in kaltem Wasser schwer lösliche, weiße Prismen.

0·4545 *g* Substanz gaben 0·2187 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
S	6·61	6·75

CH₂ — NHCH₃ — HO

Monomethylamidophenyl-α-oxynaphtylmethan.

10 *g* α-Naphtol werden mit circa 200 *cm*³ Wasser unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure erwärmt, 10 *g* salzsaurer Anhydromethylamidobenzylalkohol zugegeben und so lange unter Umrühren bis nahe zum Kochen erhitzt, bis alles Naphtol zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit gelöst und eine Probe in überschüssiger Natronlauge völlig löslich ist. Verwendet man Essigsäure zum Lösen des α-Naphtols, so wird dieser Punkt etwas früher erreicht. Man stumpft hierauf die Schwefelsäure mit Natronlauge ab und fällt die entstandene Base durch Soda oder Bicarbonat in fast farblosen Krystallen aus, die zur völligen Reinigung aus Benzol umkrystallisiert

werden. Kleine farblose Prismen vom Schmelzpunkte 141 bis 142°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, ziemlich in heißem Benzol und Toluol, aus denen sie sich beim Erkalten fast vollständig abscheiden, fast unlöslich in Wasser und Ligroin.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1502 *g* Substanz gaben 0·4513 *g* CO_2 und 0·0897 *g* H_2O.
0·1862 *g* Substanz gaben 9·2 *cm*³ N bei 23° und 749 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{17}NO$
C	81·95	82·13
H	6·64	6·46
N	5·48	5·32

Die Verbindung löst sich sowohl in verdünnten Mineralsäuren unter Bildung gut charakterisierter Salze, wie in Natronlauge, dagegen nicht in Soda.

Das Sulfat $(C_{18}H_{17}NO)H_2SO_4$ ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schönen weißen Prismen.

0·5996 *g* gaben 0·2188 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
S	5·01	5·14

Das Hydrochlorat $C_{18}H_{17}NOHCl$ bildet in Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht lösliche Nadeln.

0·3114 *g* gaben 0·1482 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl...........	11·76	11·85

Die alkalische Lösung der Base oxydiert sich an der Luft nur langsam. Ammoniakalische Silberlösung wird von ihr reduciert. In der eisessigsauren Lösung erzeugt Bleisuperoxyd eine intensiv rothviolette Färbung.

Die Condensation von α-Naphtol mit Anhydromonoäthylamidobenzylalkohol verläuft durchaus analog.

Monoäthylamido-α-oxyphenylnaphtylmethan krystallisiert aus Benzol in weißen Prismen und zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das Methylderivat. Schmelzpunkt 169°.

0·1426 *g* Substanz gaben 0·4294 *g* CO_2 und 0·0900 *g* H_2O.
0·1523 *g* Substanz gaben 6·8 *cm*³ N bei 19° und 757 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{19}NO$
C	82·12	82·31
H	7·02	6·86
N	5·08	5·05

Die Salze dieses höheren Homologen sind in Wasser etwas leichter löslich. Das Sulfat $(C_{19}H_{19}NO)_2H_2SO_4$ scheidet sich aus heißem Wasser in weißen Kryställchen aus.

0·4366 *g* Substanz gaben 0·1624 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
S	5·12	4·90

Monomethyl-*p*-amidophenyl-β-oxynaphtylmethan.

Die Darstellung der Verbindung aus β-Naphtol (zweckmäßig in verdünnter Essigsäure gelöst), Anhydromonomethylamidobenzylalkohol und wenig verdünnter Schwefelsäure erfolgt wie beim α-Naphtol. Sie scheidet sich auf Zusatz von Soda zur heißen schwefelsauren Lösung zuerst ölig ab, erstarrt aber schnell krystallinisch. Schön ausgebildete weiße Prismen (aus Benzol) vom Schmelzpunkte 142°, leicht löslich in Alkohol,

Äther, Eisessig und Essigäther, schwerer in Schwefelkohlenstoff und heißem Benzol, fast unlöslich in Wasser und Ligroin.

0·1308 *g* Substanz gaben 0·3933 *g* CO_2 und 0·0771 *g* H_2O.
0·2243 *g* Substanz gaben 10·8 *cm*³ N bei 17° und 747 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{17}NO$
C	82·01	82·13
H	6·55	6·46
N	5·49	5·32

Die gut krystallisierenden Salze unterscheiden sich von denen des α-Derivats durch sehr viel größere Löslichkeit.

Das Sulfat $(C_{18}H_{17}NO)_2H_2SO_4$ krystallisiert aus Wasser in feinen, weißen, wolligen Nädelchen, leicht löslich in Alkohol und Äther.

0·4096 *g* Substanz gaben 0·1568 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
S	5·26	5·13

Das Hydrochlorat $C_{18}H_{17}NO.HCl$ bildet schwach rosa gefärbte, in Alkohol zerfließende Blättchen.

0·2135 *g* Substanz gaben 0·1027 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl...........	11·90	11·85

Das Nitrat scheidet sich aus heißem Wasser fast vollständig in großen glänzenden Blättern ab. Bleisuperoxyd oxydiert zu einem rothvioletten Farbstoff.

Monoäthyl-*p*-amidophenyl-β-oxynaphtylmethan.

Darstellung aus β-Naphtol und Anhydromonoäthyl-*p*-amidobenzylalkohol wie oben. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 99 bis 100° (aus Schwefelkohlenstoff).

0·1284 *g* Substanz gaben 0·3861 *g* CO_2 und 0·0807 *g* H_2O.
0·1129 *g* Substanz gaben 5·2 *cm*³ N bei 20° und 747 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{19}NO$
C	82·01	82·31
H	6·99	6·86
N	5·19	5·05

Sulfat $(C_{19}H_{19}NO)_2H_2SO_4$, schwach gelbliche, gefiederte Nädelchen, leicht löslich in heißem Wasser.

0·1782 *g* Substanz gaben 0·0661 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
S	5·09	4·90

Hydrochlorat $C_{19}H_{19}NO.HCl$ krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln, die in Wasser und concentrierter Salzsäure schwer und in Alkohol leicht löslich sind.

0·2363 *g* Substanz gaben 0·1054 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl...........	11·04	11·33

Wie zu erwarten, condensierten sich Amidobenzylalkohole auch mit zahlreichen Derivaten des α- und β-Naphtols zu Phenylnaphtylmethanverbindungen. Die nachstehenden seien etwas ausführlicher beschrieben.

OH

CH₂

OH NHCH₃

Monomethyl-*p*-amidophenyl-2, 7-dioxynaphtyl-methan.

4 *g* 2, 7-Dioxynaphtalin wurden in 100 cm^3 Wasser heiß gelöst, mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuert und 4 *g*

salzsaurer Anhydromonomethylamidobenzylalkohol allmählich eingetragen. Man kocht, bis eine Probe beim Übersättigen mit Natronlauge klar bleibt, fällt die entstandene Base in üblicher Weise mit Soda und befreit sie von etwas überschüssigem Dioxynaphtalin durch wiederholtes Auskochen mit Wasser. Der Rückstand wird aus siedendem Xylol oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 179 bis 180°, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzolkohlenwasserstoffen und CS_2, leicht in Alkohol, Eisessig und Essigäther.

0·1357 *g* gaben 0·3861 *g* CO_2 und 0·0771 *g* H_2O.
0·1767 *g* gaben 8·3 cm^3 N bei 22° und 756 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{17}NO_2$
C	77·60	—	77·42
H	6·31	—	6·09
N	—	5·29	5·02

Das in analoger Weise dargestellte

Äthylamidophenyl-2,7-dioxynaphtalin schmilzt bei 153 bis 154°. Löslichkeitsverhältnisse wie die des niederen Homologen. Die öligen Salze sind in Wasser und verdünnten Mineralsäuren ziemlich schwer löslich.

CH_2 OH OH NHCH$_3$

p-Methylamidophenyl-2,3-dioxynaphtylmethan.

Darstellung aus 2,3-Dioxynaphtalin wie oben. Die Verbindung krystallisiert aus heißem Xylol in schwach gelblichbraun gefärbten Prismen vom Schmelzpunkte 185 bis 186°, die bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung zeigten.

0·1224 *g* gaben 0·3461 *g* CO_2 und 0·0692 *g* H_2O.
0·1845 *g* gaben 8·6 *cm*³ N bei 21° und 749 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{17}NO$
C	77·11	—	77·42
H	6·29	—	6·09
N	—	5·22	5·02

Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in kaltem Benzol etc., leicht in heißem Toluol und Xylol, sowie in Alkohol und Eisessig. Aus der alkalischen Lösung fällt überschüssige Natronlauge ein schwer lösliches Natriumsalz.

Das Sulfat scheidet sich aus heißer wässeriger Lösung in weißen Prismen ab.

0·3063 *g* gaben 0·1127 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{18}H_{17}NO_2)_2H_2SO_4$
S	5·05	4·88

Das Hydrochlorat (weiße Nadeln) ist in Wasser und Alkohol leicht, in concentrierter Salzsäure schwer löslich.

Herrn Dr. W. Pollak, welcher mich bei vorstehender Untersuchung aufs wirksamste unterstützt hat, sage ich auch hier meinen besten Dank.

Über *o*-*p*-Dinitrobenzaldehyd

(II. Mittheilung)

von

P. Friedländer und **P. Cohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. Technologischen Gewerbemuseums in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juni 1902.)

Wie zu erwarten, lassen sich mit dem von uns[1] beschriebenen Dinitrobenzaldehyd eine Reihe von Condensationen ausführen, welche durchgängig wegen der großen Reactionsfähigkeit der Aldehydgruppe hier leichter vor sich gehen als bei nicht nitrierten Benzaldehyden. Über die Vereinigung des Aldehyds mit Essigsäure und Malonsäure zu Dinitrozimmtsäure, respective Dinitrobenzalmalonsäure haben P. Friedländer und R. Fritsch bereits berichtet. Nachstehend beschreiben wir die Vereinigung mit Aceton, welche zu einem Dinitrophenylmilchsäureketon und weiter zu Dinitroindigo führt.

Dinitrophenylmilchsäureketon.

$CH.OH.CH_2.CO.CH_3$

NO_2 NO_2

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt analog der des *o*-Nitrophenylmilchsäureketons von A. Baeyer und V. Drewsen[2] durch Einwirkung von Alkalien auf eine Lösung

[1] Monatshefte für Chemie, XXIII, 543.

[2] Ber., XIV, 2857.

von Dinitrobenzaldehyd in verdünntem Aceton. Erschwerend wirkt hier die große Empfindlichkeit des Aldehyds an sich gegen Alkalien, so dass jeder Überschuss, der überdies leicht die weitere Condensation zu Dinitroindigo herbeiführt, sorgfältig vermieden werden muss. Wir verfuhren nach zahlreichen Versuchen am zweckmäßigsten in folgender Weise:

10 *g* Dinitrobenzaldehyd wurden in einem großen Überschuss Aceton (circa 100 cm^3) gelöst und durch Zugabe von Eis abgekühlt. Man gibt hierauf 4 cm^3 Barytwasser (1 cm^3 0·0242 *g* $Ba(OH)_2$) zu, lässt 5 Minuten stehen, wiederholt den Zusatz von 4 cm^3 und säuert nach weiteren 5 Minuten die jetzt braunviolette, milchig getrübte Flüssigkeit mit Essigsäure schwach an. Das Aceton wird hierauf abdestilliert, der ölige Rückstand mit etwas concentrierter Bisulfitlösung in der Kälte verrieben, mit Wasser aufgenommen, vom Ungelösten filtriert und aus dem Filtrat das Milchsäureketon durch Zugabe von Soda abgeschieden und während des Abscheidens im Scheidetrichter gleichzeitig mit Äther ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung scheidet es sich bei langsamen Verdunsten in langen, flachen, lichtgelb gefärbten Säulen ab. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1534 *g* Substanz gaben 0·2635 *g* CO_2 und 0·0554 *g* H_2O.
0·1457 *g* Substanz gaben 14·6 cm^3 N bei 20° und 741 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_6$
C..........	47·06	47·20
H	4·01	3·94
N	11·17	11·02

Die Verbindung schmilzt bei 63 bis 64° und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, sehr leicht, in heißem Wasser ziemlich leicht löslich. Als Keton löst sie sich leicht in Bisulfit, von dem sie aber beim Erwärmen schnell verändert wird. Auf Zusatz von Phenylhydrazin zur essigsauren Lösung scheidet sich sofort das Hydrazon als schwerlöslicher dunkelrother Niederschlag ab, der aus Xylol,

in welchem es in der Siedehitze mit orangerother Farbe leicht löslich ist, in kleinen verfilzten rothen Nädelchen krystallisiert. Dieselben schmelzen unter gleichzeitiger Zersetzung bei 227°.

0·1345 *g* Substanz gaben 18·8 *cm*³ N bei 14° und 760 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(NO_2)_2C_6H_3CHOH.CH_2-C(=N-NH.C_6H_5)-CH_3$
N	16·45	16·27

Dinitrozimmtsäureketon.

$$C_6H_3(NO_2)_2\cdot CH{=}CH.COCH_3$$

2 *g* Dinitrophenylmilchsäureketon wurden mit 20 *g* Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas entwässertem essigsauren Natron 10 bis 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Man verkocht hierauf das Essigsäureanhydrid mit Wasser und fällt in der Kälte durch Neutralisieren mit Soda das gebildete Dinitrozimmtsäureketon als gelben krystallinischen Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man es in gelben glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 73 bis 74°.

0·1344 *g* Substanz gaben 0·2523 *g* CO_2 und 0·0395 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_5$
C	51·19	50·84
H	3·26	3·39

Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; zum Unterschied vom Milchsäureketon giebt es mit Alkalien keinen Dinitroindigo.

Sein Phenylhydrazon $(NO_2)_2C_6H_3CH = CH—C(CH_3) = N—NH.C_6H_5$ krystallisiert aus Xylol in rothbraunen Nadeln vom Schmelzpunkte 191°.

0·1486 *g* Substanz gaben 23·2 *cm³* feuchten N bei 21° und 743 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4O_4$
N	17·37	17·18

Dinitroindigo.

Die Umwandlung des Dinitrophenylmilchsäureketons in Dinitroindigo erfolgt wesentlich leichter als die des *o*-Nitrophenylmilchsäureketons in Indigo, für welche bekanntlich die Einwirkung von ätzenden Alkalien (Natronlauge, Barytwasser) erforderlich ist. Hier verwendet man zweckmäßig Soda in der Wärme, doch bewirkt auch (weniger gut) Ammoniak dieselbe Umlagerung.

Versetzt man eine heiße wässerige Lösung von Dinitrophenylmilchsäureketon mit etwas überschüssiger Sodalösung, so scheiden sich in wenigen Secunden blaue amorphe Flocken von Dinitroindigo aus, während die Flüssigkeit schwach roth gefärbt erscheint. Derselbe wurde abfiltriert und nacheinander mit heißem Wasser, Essigsäure, Alkohol und Äther gewaschen, bis die Waschflüssigkeiten farblos ablaufen.

Da eine weitere Reinigung durch Umkrystallisieren nicht gelang, wurde die Verbindung in dieser Form analysiert.

0·1955 *g* Substanz gaben 0·3937 *g* CO_2 und 0·0458 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(NO_2)_2C_{16}H_8N_2O_2$
C........	54·92	54·54
H........	2·50	2·27

Dinitroindigo bildet ein dunkelblaues Pulver, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln vollständig unlöslich ist. Von

hochsiedenden Flüssigkeiten wie Nitrobenzol, Nitronaphtalin, Chinolin, Phenol, Naphtalin wird es beim Kochen etwas mit grünblauer Farbe aufgenommen, jedoch bei diesen Temperaturen auch bereits langsam zersetzt und konnte beim Abkühlen nicht krystallisiert erhalten werden. Bei trocknem Erhitzen verkohlt es, ohne zu sublimieren. Charakteristisch ist sein Verhalten gegen concentrierte Schwefelsäure. In der Kälte löst es sich ohne Veränderung leicht mit blauvioletter Farbe und wird beim Verdünnen wieder abgeschieden. Anhydridhaltige Säure löst zunächst gleichfalls unverändert, nach kurzer Zeit tritt jedoch Entfärbung, vermuthlich infolge von Oxydation, ein. Eine Sulfosäure konnte auf diesem Wege nicht erhalten werden. In feiner Vertheilung auf der Faser (aus dem Milchsäureketon entwickelt) zeigt Dinitroindigo eine wesentlich grünstichigere und reinere Nuance als gewöhnlicher Indigo.

Der vorstehend beschriebene Dinitroindigo zeigt in Eigenschaften und Verhalten eine außerordentliche Ähnlichkeit mit dem von A. v. Baeyer aus Nitroisatinchlorid dargestellten, dürfte aber mit diesem nicht identisch, sondern nur isomer sein. Wie D. Vorländer und Ph. Schubart kürzlich gezeigt haben, tritt beim Sulfuriren von Indigoblau die Sulfogruppe zu CO in die *m*-, zu NH in die *p*-Stellung. Dieselbe Stellung dürfte auch bei der Nitrierung von Isatin die Nitrogruppe einnehmen. Danach kämen dem Baeyer'schen Dinitroindigo und dem unserigen folgende Constitutionsformeln zu:

O_2N — CO — C = C — CO — NO_2
NH — NH

Dinitroindigo aus Nitroisatinchlorid.

CO — C = C — CO
O_2N — NH — NH — NO_2

Dinitroindigo aus Dinitrobenzaldehyd.

Über die Alkylierung des Anthragallols

von

Dr. techn. **Friedrich Böck.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1902.)

I. Theoretischer Theil.

Gelegentlich der gemeinschaftlich mit M. Bamberger durchgeführten Untersuchungen über Nitroverbindungen des Anthragallols[1] musste die Frage aufgeworfen werden, ob die Bildung von Pseudonitroproducten bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure auch dann eintritt, wenn die Hydroxylgruppen des Anthragallols durch Acylreste oder Alkylradicale substituiert sind. Die Nitrierung des Triacetyl-, respective Tribenzoylanthragallols ergab keine einheitlichen Resultate, weshalb die Alkyläther in den Bereich der Untersuchung gezogen werden sollten, bei welchen eine Verseifung durch die concentrierte Säure voraussichtlich ausgeschlossen war.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst die Methylierung des Anthragallols, wie bereits in der dritten Mittheilung »Über Nitroverbindungen des Anthragallols«[2] in Kürze erwähnt, nach der modernen und ausgezeichneten Methode von Ullmann und Wenner[3] durchzuführen versucht. Die sich hiebei ergebenden Schwierigkeiten, die geringe Ausbeute an fassbaren Producten, sowie die auffallende Thatsache, dass der

---

[1] Monatshefte für Chemie, XVIII (1897), 283; XXII (1901), 717 bis 736.
[2] Ebendort, XXII (1901), 732.
[3] Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, *33* (1900), S. 2476.

hiebei erhaltene Anthragalloldimethyläther mit keinem der von Perkin und Hummel[1] in der Wurzel von *Oldenlandia umbellata* aufgefundenen drei Anthragalloldimethyläthern sich identisch erwies, veranlassten mich, das Studium der Einwirkung des Dimethylsulfates auf Anthragallol weiter zu verfolgen.

Das nach der Methode von Ullmann und Wenner (durch Schütteln der alkalischen Anthragallollösung mit Dimethylsulfat in der Wärme) erhaltene Reactionsgemisch konnte nur sehr schwer auf dem Wege der Krystallisation getrennt werden, und die Ausbeute des daraus isolierbaren Dimethyläthers ist eine geringe. Die Färbung der alkalischen Lösungen weist auf die Bildung von Monomethyläthern, sowie auf unverändertes Anthragallol und dessen Zersetzungsproducte hin. Verschiedene Versuche, die Mengenverhältnisse von Alkali und Dimethylsulfat zu variieren, führten gleichfalls zu keinen besseren Resultaten. Offenbar wird durch die große Wassermenge, die zur Lösung der Anthragallolalkalisalze nothwendig ist, die Zersetzung des Dimethylsulfates zu Methylschwefelsäure sehr beschleunigt und so die Methylierung vorzeitig unterbrochen. In keinem Falle konnte die Bildung des alkali-unlöslichen Trimethyläthers beobachtet werden. Auch bei Ausschluss von Wasser, durch directe Einwirkung von Dimethylsulfat auf trockenes Anthragallolnatrium wurde nur ein Monomethyläther erhalten neben einer schwarzen, in Alkali und den gewöhnlichen Solventien unlöslichen Substanz mit geringem Methoxylgehalt.

Die Auffindung einer neuen Modification der beschriebenen Methode veranlasste mich nun, von letzterer abzugehen, umsomehr als ich mit ihr sehr günstige Resultate erhielt. Von dem Gedanken ausgehend, dass eine Reaction wenigstens zum Theile zwischen den freien Hydroxylgruppen und Dimethylsulfat eintreten müsste, wenn letzteres mit Anthragallol in einem gemeinsamen Lösungsmittel — ich wählte Nitrobenzol — erhitzt würde, stellte ich diesbezügliche Versuche an und

---

[1] J. Chem. Soc., *63*, 1160 bis 1184; Chem. News, *72*, 57 bis 58; Centralblatt, *93*, II, 1063; ebenda, *95*, II, 537.



sättigte die frei werdende Methylschwefelsäure mit Natriumcarbonat ab. Ohne Schwierigkeiten erhielt ich auf diese Weise einen schön krystallisierenden Körper, den ich auf Grund der Analysen und seiner Derivate als Anthragalloldimethyläther ansprechen muss. Die dritte freie Hydroxylgruppe konnte durch die Darstellung des Natrium- und Lithiumsalzes, sowie durch sein Acetylderivat nachgewiesen werden. Durch partielle Verseifung mit concentrierter Schwefelsäure bei 100° wird eine Methylgruppe wieder entfernt und der entstandene Anthragallolmonomethyläther wurde durch die Analyse und sein Diacetylderivat charakterisiert. Bei höherer Temperatur (200°) tritt durch Schwefelsäure vollständige Verseifung ein, und es gelingt dadurch wieder zum Ausgangsmaterial, dem Anthragallol, zurückzukehren.

Die Bemühungen, den erhaltenen Dimethyläther, respective sein Natriumsalz mit Hilfe von Jodmethyl weiter zu methylieren, ließen keinen Erfolg erkennen. Wohl aber gelang die Darstellung eines neuen Äthers durch directes Erhitzen der Natriumverbindung des Anthragalloldimethyläthers mit stark überschüssigem Dimethylsulfat auf 180°. Es wurde so eine schön krystallisierende Substanz erhalten, die nach ihrer Bildungsweise auf Grund der Alkaliunlöslichkeit und der Methoxylbestimmung als Anthragalloltrimethyläther angesprochen werden muss, obwohl die Elementaranalyse Zahlen lieferte, die gegen die berechneten zu niedrig waren. Da ich die aus diesen Werten gerechnete empirische Formel in keiner Weise erklären kann, muss ich als Ursache des schlechten Übereinstimmens eine Verunreinigung durch eine methoxylhaltige Substanz annehmen, die sich durch die wiederholte Krystallisation nicht entfernen ließ. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure lieferte der Trimethyläther in ziemlich reichlicher Menge Phtalsäure, genau so wie das Anthragallol selbst. Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Beckmann mit Benzol als Lösungsmittel ergab in ausgezeichneter Übereinstimmung die erwartete Molekelgröße.

Es erübrigt noch, einige Worte der Thatsache zu widmen, dass keiner der drei natürlich vorkommenden, von Perkin und Hummel aus *Oldenlandia umbellata* isolierten Anthragallol-

dimethyläther mit dem von mir erhaltenen identisch ist. Ich vermuthete anfänglich, dass durch die Reaction des Anthragallols mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Nitrobenzol und Natriumcarbonat der Anthragallolkern nicht intact geblieben wäre; allein die Möglichkeit, durch Verseifung mit concentrierter Schwefelsäure zum Ausgangsmaterial zurückzugelangen, muss diesen Einwurf wohl hinfällig erscheinen lassen. Der Eintritt von Stickstoff oder Schwefel in das Molecül meiner Reactionssubstanzen konnte nicht nachgewiesen werden. Es erscheint mir demnach nicht ausgeschlossen, dass den Äthern Perkin's und Hummel's nicht die vermuthete Formel zukommt, dass sie vielleicht hydrierte Derivate sind, wie ja ein Auftreten derartiger Hydroproducte im pflanzlichen Stoffwechsel keineswegs zu den Seltenheiten gehört. Die damit verbundene Änderung der procentuellen Zusammensetzung ist in Anbetracht des hohen Moleculargewichtes keineswegs bedeutend; weiters glaube ich, dass eine wirkliche Trennung der Methyläther des Anthragallols, Alizarins und anderer Oxyanthrachinone, wie sie in der Wurzel von *Oldenlandia umbellata* vorkommen, keineswegs so leicht gelingt, wie es nach den Arbeiten Perkin's und Hummel's den Anschein hat.

II. Experimenteller Theil.

Ich übergehe hier die nähere Beschreibung der Methylierungsversuche am Anthragallol mit Dimethylsulfat in wässerig-alkalischer Lösung, da dieselben nicht das gewünschte Resultat ergaben, und wende mich gleich zur Reaction zwischen

1. Trockenem Anthragallolnatrium und Dimethylsulfat.

Die Natriumverbindung des Anthragallols stellte ich her durch Eingießen einer Lösung derselben in carbonatfreier verdünnter Natronlauge in die drei- bis vierfache Menge absoluten Alkohols. Der entstandene sehr fein vertheilte Niederschlag von dunkelgrüner Farbe wurde möglichst unter Luftabschluss auf großem Filter abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vacuum über concentrierter Schwefelsäure getrocknet. Er besitzt dann eine fast schwarze Farbe und die bemerkenswerte

Eigenschaft, sich an der Luft schon bei verhältnismäßig niederer Temperatur (etwa von 160° an) zu zersetzen. An einem Punkte entzündet, glimmt das ganze Pulver sodann ohne Entwicklung merkbarer Destillationsproducte außer Kohlensäure und Wasser ab und hinterlässt ein stark kohlenhaltiges, voluminöses Natriumcarbonat.

Das Natriumsalz des Anthragallols wurde nun in trockenem Zustande mit überschüssigem Dimethylsulfat erhitzt. Die Reaction tritt erst bei 150° ein und ist ziemlich träge. Nach Beendigung derselben konnte durch Auskochen mit Benzol eine geringe Menge einer dunkelgelben Substanz krystallinisch erhalten werden, die sich in Alkali mit kornblumenblauer Farbe löste, einen Schmelzpunkt von 230° zeigte und sonach vermuthlich ein Monomethyläther des Anthragallols war. Zur Analyse reichte seine Menge nicht hin. Der restliche Theil des Reactionsproductes, durch Auskochen mit verschiedenen Solventien von einigen harzigen Verunreinigungen befreit, stellte ein braunschwarzes Pulver dar, unlöslich in den gewöhnlichen Reagentien und in Alkali. Es dürfte ein hochmoleculares Condensationsproduct sein. In concentrierter Schwefelsäure ist diese Substanz mit brauner Farbe löslich und daraus durch Wasser wieder fällbar. Eine Methoxylbestimmung ergab den geringen Gehalt von 3·44% OCH_3.

2. Reaction des Anthragallols mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Nitrobenzol und Natriumcarbonat.

Löst man Anthragallol in Nitrobenzol und erhitzt sodann unter Zugabe von feingepulvertem trockenem Natriumcarbonat und Dimethylsulfat, so tritt Reaction ein und aus der Lösung krystallisiert ein orangegelb gefärbter Körper, den ich auf Grund der Analysen als Anthragolloldimethyläther ansprechen musste. Durch einige Versuche stellte ich als günstigste Mengenverhältnisse jene fest, welche der Reactionsgleichung

$$2\,C_{14}H_5O_2(OH)_3 + 6\,(CH_3)_2SO_4 + 3\,Na_2CO_3 = 2\,C_{14}H_5O_2(OCH_3)_3 + 6\,NaCH_3SO_4 + 3\,CO_2 + 3\,H_2O$$

entsprechen. Es entstand jedoch nie der Trimethyläther, sondern immer ein Anthragalloldimethyläther, so dass der thatsächliche Reactionsverlauf wohl folgender zu sein scheint:

$$C_{14}H_5O_2(OH)_3+2(CH_3)_2SO_4+Na_2CO_3 = C_{14}H_5O_2OH.(OCH_3)_2+2NaCH_3.SO_4+CO_2+H_2O.$$

Um eine Zersetzung des Dimethylsulfates durch das frei werdende Wasser möglichst zu vermeiden, stellte ich erst durch Erhitzen von Anthragallol mit Natriumcarbonat in Nitrobenzol das Anthragallolnatrium her und gab nach der Bildung desselben und dem Abdestillieren des ausgeschiedenen Wassers das Dimethylsulfat zu. Es scheint jedoch bei der Salzbildung nur ein Anthragalloldinatrium zu entstehen. Die dritte Hydroxylgruppe des sodann gebildeten Anthragalloldimethyläthers entzieht sich der Methylierung, weil dieselbe, wie aus späteren Versuchen hervorgeht, nicht befähigt ist, aus dem Natriumcarbonat Kohlensäure abzuspalten und das Natriumsalz zu bilden. Meine Arbeitsmethode war nun folgende:

25·6 *g* Anthragallol (ein Molecül) wurden mit 16 *g* trockenem Natriumcarbonat ($1^1/_2$ Molecüle) auf das feinste zerrieben und mit 120 *g* Nitrobenzol (circa 10 Molecüle) im Ölbade auf 140 bis 150° bei fortwährendem Rühren erhitzt. Unter Entwickelung von CO_2 und H_2O wird die Masse allmählich dicker und lässt einen feinen, im auffallenden Lichte dunkelbraunen, im durchfallenden grünen Niederschlag entstehen, dessen Bildung nach etwa 30 Minuten beendet ist. In diesen ziemlich consistenten Brei wurden nun 38 *g* Dimethylsulfat (3 Molecüle) eingerührt und die Temperatur langsam auf 160° gesteigert. Geringe Gasentwickelung kennzeichnet den Eintritt der Reaction, welche nach einer halben Stunde beendet ist. Die Masse wird dabei unter fortdauerndem Rühren wieder dünnflüssig, und das gebildete Natriummethylsulfat scheidet sich in kleinen harten Kryställchen aus. Die Lösung wurde nun im angewärmten Saugtrichter möglichst rasch abfiltriert und der Rückstand mit wenig siedendem Nitrobenzol nachgewaschen. Derselbe erscheint bei richtig geleiteter Reaction schmutzig weiß. Das Filtrat lässt man unter Rühren erkalten und saugt scharf ab. Das den ausgeschiedenen Kryställchen anhaftende Lösungs-

mittel wäscht man mit Benzol oder Äther aus und reinigt schließlich durch Krystallisation aus viel kochendem Alkohol.

Die Ausbeute beträgt 19 *g* Dimethyläther = 67 % der Theorie. Der Rest ist noch in der Nitrobenzolmutterlauge enthalten und kann durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vacuum gewonnen werden. Bequemer ist es jedoch, dieselbe zu einer neuerlichen Darstellung des Äthers an Stelle des Nitrobenzols zu verwenden, bei welcher sodann die Ausbeute an Anthragalloldimethyläther 100 % des Ausgangsmaterials oder 90 % der Theorie beträgt, deren Höhe im Vergleich zu den Schwierigkeiten bei der Darstellung des Äthers nach der Arbeitsmethode in wässerig-alkalischer Lösung gewiss als sehr befriedigend bezeichnet werden muss. Die Bildung isomerer Äther oder von Nebenproducten in merkbarer Menge konnte nicht beobachtet werden.

Durch zweimalige Krystallisation aus Alkohol wurde die Substanz in Form sehr langer, dünner, weicher Nadeln erhalten, deren Glanz und schön orangegelbe Farbe denselben ganz das Aussehen gefärbter Seide verleiht. Die Analysen der bei 120° getrockneten Substanz ergaben:

I. 0·3358 *g* Substanz gaben 0·8266 *g* Kohlensäure und 0·1411 *g* Wasser.
II. 0·3053 *g* Substanz gaben 0·7510 *g* Kohlensäure und 0·1316 *g* Wasser.
III. 0·3060 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4972 *g* Jodsilber.
IV. 0·2500 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4083 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{14}H_5O_2.(OCH_3)_2.OH$
	I	II	III	IV	
C........	67·14	67·09	—	—	67·61
H........	4·67	4·79	—	—	4·22
OCH_3	—	—	21·45	21·57	21·83

Nach diesen Resultaten liegt in der fraglichen Substanz einer der drei isomeren Anthragalloldimethyläther vor, anscheinend noch nicht im Zustande völliger Reinheit. Der Äther ist in Alkohol, Benzol etc. schwer löslich, leicht in heißem

Nitrobenzol, fast unlöslich in Wasser. In verdünnten Alkalilaugen nehmen die gelben Nadeln eine rothe Farbe an und gehen zum Theil in Lösung. Der Schmelzpunkt liegt bei 159 bis 160°.

3. Natriumsalz des Anthragalloldimethyläthers.

8 *g* Dimethyläther wurden in 800 cm^3 Weingeist kochend gelöst und eine Lösung von 1 *g* Natrium in 80 cm^3 50procentigem Weingeist rasch zugegossen. Die Flüssigkeit färbt sich hiebei tief dunkelroth und erstarrt nach wenigen Secunden zu einem Krystallbrei, aus feinen mikroskopischen Nadeln bestehend. Das Salz wird abgesaugt und mit sehr schwach alkalischem, heißen Weingeist gewaschen.

Ausbeute theoretisch. Es besitzt im trockenen Zustande eine leuchtend carminrothe Farbe und ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich. Beim Erhitzen verkohlt es vor dem Schmelzen. Durch Kohlensäure wird es in wässeriger Aufschlämmung zersetzt und der Anthragalloldimethyläther vom Schmelzpunkte 159 bis 160° zurückgebildet. Zur Natriumbestimmung wurden 0·2707 *g* der bei 120° getrockneten Substanz verkohlt und gaben nach dem Abrauchen mit concentrierter Schwefelsäure 0·0619 *g* Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_5O_2.(OCH_3)_2.ONa$
Na	7·41	7·52

4. Lithiumsalz.

Die Darstellung desselben ist ganz analog wie die des Natriumsalzes, welchem es bis auf eine weniger feurige Farbe vollkommen gleicht. Die Analyse des bei 125° getrockneten Salzes ergab:

0·2658 *g* Substanz gaben 0·0509 *g* Lithiumsulfat.
0·3280 *g* Substanz gaben 0·7911 *g* Kohlensäure und 0·1136 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_5O_2.(OCH_3)_2.OLi$
C........	65·78	66·20
H........	3·85	3·79
Li	2·44	2·42

5. Acetylderivat des Anthragalloldimethyläthers.

5 *g* Dimethyläther wurden mit 30 *g* Essigsäureanhydrid und 5 *g* entwässertem Natriumacetat eine Stunde zum gelinden Sieden erhitzt und sodann in 200 cm^3 50procentigen Weingeist gegossen. Das ausfallende Acetylproduct (5·5 *g*) stellte citronengelbe Nadeln dar, unlöslich in Wasser und verdünntem Alkali. Beim Kochen damit tritt unter Rothfärbung Verseifung ein. Es ist schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Benzol. Schmelzpunkt 167°. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

0·3465 *g* Substanz gaben 0·8349 *g* Kohlensäure und 0·1308 *g* Wasser.

0·4284 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·6065 *g* Jodsilber.

0·3133 *g* Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel[1] zur Titration der abdestillierten Essigsäure 9·7 cm^3 KOH vom Titer 1 cm^3 = 0·004157 *g* C_2H_3O.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_5O_2.(OCH_3)_2.OC_2H_3O$
	I	II	III	
C........	65·72	—	—	66·26
H........	4·19	—	—	4·29
OCH_3	—	18·70	—	19·02
C_2H_3O....	—	—	12·87	13·19

Die erhaltene Substanz ist also ein Dimethylacetylanthragallol.

[1] Monatshefte für Chemie, XVIII (1897), 658.

6. Anthragallolmonomethyläther.

5 *g* Dimethyläther wurden in der 20fachen Menge concentrierter Schwefelsäure gelöst und so lange auf 100° erhitzt, bis sich eine Probe in Kalilauge mit rein kornblumenblauer Farbe löst; man fällt dann durch Eingießen in Wasser und trocknet das gut gewaschene Product auf dem Thonteller. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus viel Alkohol krystallisierte die Substanz in feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 233°, etwas dunkler als der Dimethyläther. Die Alkalilösung ist schön kornblumenblau, das Barytsalz ein ebenso gefärbter Niederschlag. Die Analysenresultate sind:

I. 0·3477 *g* Substanz (bei 125° getrocknet) gaben 0·8438 *g* Kohlensäure und 0·1136 *g* Wasser.
II. 0·2583 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·2220 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_5O_2.(OH)_2.OCH_3$
	I	II	
C	66·19	—	66·66
H	3·63	—	3·70
OCH_3	—	11·35	11·48

Die Substanz ist also ein Monomethyläther des Anthragallols.

7. Diacetylderivat des Anthragallolmonomethyläthers.

Die Acetylierung wurde ganz analog wie beim Dimethyläther durchgeführt und lieferte schwefelgelbe Nadeln, welche in Alkali unlöslich sind und unscharf bei 184° schmelzen. Die Analyse ergab:

I. 0·2994 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·1934 *g* Jodsilber.
II. 0·3323 *g* Substanz brauchten zur Neutralisation der nach Wenzel abdestillierten Essigsäure 19·3 cm^3 KOH vom Titer 1 cm^3 = 0·004157 *g* C_2H_3O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_5O_2.OCH_3.(OC_2H_3O)_2$
	I	II	
OCH_3	8·53	—	8·76
C_2H_3O	—	24·14	24·29

8. Abspaltung beider Methylgruppen im Anthragallol-dimethyläther.

Erhitzt man die bei der Darstellung des Monomethyläthers beschriebene Lösung in concentrierter Schwefelsäure kurze Zeit auf 200°, bis eine Probe sich in starker Kalilauge grün löst, so wird Anthragallol gebildet unter Abspaltung beider Methylgruppen. Die Substanz wurde durch Eingießen in Wasser gefällt und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Man erhält kleine rothbraune Nadeln, die sich in Kalilauge mit grüner Farbe lösen, welche bei starker Verdünnung in Violett umschlägt, genau so wie bei Anthragallol. Der Schmelzpunkt liegt bei 309° (corr.), der des Anthragallols nach Beilstein bei 310°. Die Elementaranalyse der bei 125° getrockneten Substanz ergab:

0·2311 *g* gaben 0·5554 *g* Kohlensäure und 0·0662 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_5O_2.(OH)_3$
C	65·54	65·63
H	3·18	3·12

Das Verseifungsproduct ist also thatsächlich Anthragallol, und erscheint mir durch diese Rückkehr zu dem Ausgangsmaterial bewiesen, dass meinem Mono- und Dimethyläther der Trioxyanthrachinonkern zugrunde liegt.

9. Versuche zur Darstellung des Anthragalloltrimethyläthers.

Ich versuchte zunächst, das Natriumsalz des Anthragallol-dimethyläthers mit Jodmethyl zur Reaction zu bringen; allein selbst bei zwölfstündigem Erhitzen unter Druck trat dieselbe

nicht ein. Um wenigstens kleine Mengen des Salzes in gelöster Form auf Jodmethyl einwirken lassen zu können, wurde absoluter Alkohol zugesetzt, wobei selbst am offenen Rückflusskühler ziemlich rasch das Salz in Lösung gieng. Beim Abkühlen krystallisierten schöne orangegelbe Nadeln aus vom Schmelzpunkte 159°, welche sich als identisch mit dem Anthragalloldimethyläther erwiesen. Die Rückbildung desselben aus seinem Natriumsalz kann also nur durch den Alkohol verursacht worden sein, und zwar wahrscheinlich in der Weise, dass letzteres durch denselben (wie übrigens auch durch Wasser) in geringer Menge dissociiert wird und nun das gebildete Natriumalkoholat mit dem Jodmethyl reagiert. Da hiedurch eine Componente verschwindet, wird das Gleichgewicht zwischen Natriumalkoholat und freiem Dimethyläther gestört und die Zersetzung des Natriumsalzes schreitet stetig fort.

Auf diesem Wege konnte also eine weitere Methylierung nicht erzielt werden. Wohl aber gelang dies mit Hilfe von Dimethylsulfat durch Erhitzen desselben mit obigem Natriumsalz. Da das entstehende Product zum Theil auch Dimethyläther enthält, wie aus einer Methoxylbestimmung zu entnehmen war und welch letzterer durch Umkrystallisieren nicht entfernt werden konnte, schlug ich zur Darstellung folgende Methode ein:

6 *g* scharf getrocknetes Natriumsalz des Anthragalloldimethyläthers wurden mit 30 *g* Dimethylsulfat und etwa 1 bis 2 *g* Calcium- oder Natriumcarbonat unter Rühren auf 180° erhitzt, bis die rothe Farbe des Natriumsalzes verschwunden ist. Aus dem heiß abgesaugten Filtrate krystallisiert der unreine Trimethyläther aus. Der Überschuss an Dimethylsulfat wird durch Erwärmen mit Wasser oder Alkohol zerstört. Die abfiltrierte Substanz wurde sodann in siedendem Alkohol gelöst und mit Barytlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt. Noch vorhandener Dimethyläther wird dadurch als unlösliches Barytsalz gefällt und durch Filtration der siedenden Lösung entfernt. Letztere wird mit Essigsäure angesäuert und lässt den Trimethyläther beim Abkühlen auskrystallisieren. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther bleibt der Schmelzpunkt constant auf 168° stehen. In Alkohol und Äther ist die Substanz schwer, leichter in Benzol und

Chloroform löslich. Wässerige Alkalilaugen lassen sie selbst beim Kochen ungelöst und tritt auch keine Verfärbung der citronengelben Nadeln ein.

Die Analyse der bei 125° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·3262 *g* Substanz gaben 0·8062 *g* Kohlensäure und 0·1337 *g* Wasser.
II. 0·3087 *g* Substanz gaben 0·7648 *g* Kohlensäure und 0·1267 *g* Wasser.
III. 0·2979 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·6884 *g* Jodsilber.
IV. 0·3604 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·8334 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{14}H_5O_2(OCH_3)_3$
	I	II	III	IV	
C	67·40	67·57	—	—	68·46
H	4·55	4·58	—	—	4·70
OCH_3	—	—	30·51	30·54	31·21

Die Übereinstimmung ist allerdings keine befriedigende. In der Analyse selbst kann der Fehler nicht liegen. Rechnet man aus den erhaltenen Resultaten die empirische Formel, so erhält man $C_{16}H_{13}O_5$, während dem Trimethyläther die Formel $C_{17}H_{14}O_5$ zukommt. Allein, es ist mir derzeit nicht möglich, eine der obigen Zusammensetzung entsprechende Constitutionsformel aufzustellen, und ich muss daher annehmen, dass der Trimethyläther sich noch nicht im Zustande völliger Reinheit befindet, umsomehr als die beiden folgenden Untersuchungen für die Gegenwart des erwarteten Trimethyläthers sprechen.

Zunächst versuchte ich, denselben durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu oxydieren und erhielt als Oxydationsproduct unzweifelhaft Phtalsäure, welche durch den Schmelzpunkt ihres Anhydrids und die Resorcinreaction erkannt wurde. Die Ausbeute dabei ist nicht unerheblich. Auch Anthragallol gibt bekanntlich bei Oxydation mit Salpetersäure Phtalsäure.

Um auch über die Moleculargröße orientiert zu sein, führte ich mit dem Trimethyläther eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Siedepunktsmethode durch. Unter

Anwendung von 20·9 *g* Benzol als Lösungsmittel ergaben sich folgende Resultate:

Substanz	Siedepunktserhöhung	Moleculargewicht
0·1732 *g*	$\Delta_1 = 0{\cdot}070°$	$M_1 = 312$
0·3170 *g*	$\Delta_2 = 0{\cdot}128°$	$M_2 = 312{\cdot}2$
0·4296 *g*	$\Delta_3 = 0{\cdot}188°$	$M_3 = 288$
0·5030 *g*	$\Delta_4 = 0{\cdot}220°$	$M_4 = 288{\cdot}5$

	Im Mittel gefunden	Berechnet für $C_{14}H_5O_2.(OCH_3)_3$
M........	300	298

Die Übereinstimmung ist also eine vorzügliche und damit nachgewiesen, dass nicht etwa eine Condensation zu einem größeren Molecül durch die Einwirkung des Dimethylsulfates eingetreten ist.

In Kürze zusammengefasst ergeben sich aus vorliegender Arbeit folgende Resultate:

Durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Anthragallol in Gegenwart von Natriumcarbonat und Nitrobenzol bildet sich ein Anthragalloldimethyläther vom Schmelzpunkte 159 bis 160°, in schönen orangegelben Nadeln krystallisierend. An Derivaten wurden sein Acetylproduct (Schmelzpunkt 167°), sowie das Natrium- und Lithiumsalz dargestellt.

Durch partielle Verseifung dieses Äthers mit concentrierter Schwefelsäure bei 100° entsteht ein Anthragallolmonomethyläther vom Schmelzpunkte 233°.

Sein Diacetylproduct schmilzt unscharf bei 184°.

Bei höherer Temperatur bildet sich durch die Schwefelsäure aus dem Anthragalloldimethyläther Anthragallol zurück.

Durch Einwirkung von stark überschüssigem Dimethylsulfat auf das Natriumsalz des Dimethyläthers bei 180° entsteht eine citronengelbe Substanz vom Schmelzpunkte 168°, welche als Anthragalloltrimethyläther angesprochen werden muss.

Studien über Ammoniumsalze

von

Dr. Richard Reik.

(Mit 4 Textfiguren.)

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie des Prof. J. Oser an der Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1902.)

Die nachstehenden Versuche nahmen ihren Ausgang von folgender Beobachtung: Bei Gelegenheit der vergleichsweisen Darstellung von Formamid nach allen bekannten Methoden wurde der Inhalt des mit Ammoniumformiat beschickten und nach A. W. Hofmann fünf Stunden auf 230° erhitzten Einschmelzrohres direct der fractionierten Destillation im Vacuum unterworfen. Hiebei erhielt ich beträchtliche Anfangsfractionen, welche auf dem Wege zur Vorlage und in derselben sofort erstarrten. Die nähere Untersuchung des resultierenden, sehr zerfließlichen Körpers, dessen Schmelzpunkt um 110° lag, zeigte, dass unverändertes ameisensaures Ammon vorlag: das Salz war somit anscheinend im Vacuum unzersetzt destilliert worden. Da mir unter den gegebenen Versuchsbedingungen eine intermediäre Dissociation und Wiedervereinigung der Dissociationsproducte nicht wahrscheinlich erschien, in der Literatur aber meines Wissens nur ein einziger Fall von unzersetzter Vergasbarkeit eines Ammonsalzes (Salmiak[1]) zu finden ist, veranlasste mich diese Beobachtung, anfänglich gemeinsam mit Herrn Dr. Leopold Kohn, eine Reihe von Ammonsalzen auf ihr Verhalten unter vermindertem Drucke zu prüfen, wobei mir namentlich das Studium der sauren essigsauren Salze (es finden sich drei in der Literatur) wichtig zu sein

[1] Baker, Journ. chem. Soc., 1894, 611.

schien. Bei dieser Gelegenheit konnten auch viele irrige Literaturangaben, die Salze selbst betreffend, richtiggestellt werden.

Die neutralen Salze wurden durch Einleiten von Ammoniakgas in die durch Eis gekühlte ätherische Lösung der betreffenden wasserfreien Säure bereitet, da die Handelspräparate weder rein, noch auch, wie später zu erwähnen ist, in allen Fällen neutral sind. Das Gas passierte einen mit gebranntem Kalk und einen mit Natronkalk gefüllten Trockenthurm und trat durch einen rechtwinkelig gebogenen, sehr weiten Vorstoß in die Lösung der Säure ein. Man muss ziemlich verdünnte Lösungen verwenden, den Gasstrom lebhaft gehen lassen und außerdem durch den Rückflusskühler von Zeit zu Zeit trockenen Äther nachgießen, um Verstopfung des Zuleitungsrohres zu verhüten. Zur bequemen Analyse dieser ungemein hygroskopischen Körper diente ein an anderer Stelle[1] beschriebener, kleiner Filtrier- und Wägeapparat.

Ameisensaures Ammon.

Das durch Ausfällung aus ätherischer Lösung dargestellte neutrale Ammoniumformiat ist ohneweiters nahezu rein.

Analyse: Substanz 4·4184 *g* auf 1000 cm^3, davon je 50 cm^3.[2]

1. Substanz 0·22092 *g*, 0·06026 *g* NH_3 = 27·27% NH_3.
2. Substanz 0·22092 *g*, 0·06019 *g* NH_3 = 27·25% NH_3,
3. Substanz 0·22092 *g*, 0·05984 *g* NH_3 = 27·09% NH_3,

berechnet 26·98% NH_3.

Das Ammoniumformiat lässt sich, wie schon Andreasch[3] mittheilt, aus heißem Alkohol unzersetzt umkrystallisieren und wurde stets in dieser Weise gereinigt.

---

[1] Chemiker-Zeitung, XXV. 11.

[2] Lunge bezeichnet mit vollem Rechte das Abmessen aliquoter Theile von bereiteten Lösungen an Stelle des getrennten Einwägens für verschiedene Analysen (Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, I, 54) als das weitaus ungenauere Verfahren. Dasselbe musste jedoch mit Rücksicht auf die große Hygroskopicität der fraglichen Körper häufig angewendet werden.

[3] Berliner Berichte, *12*, 973 *a*.

Analyse:

I. Versuch. 0·2483 *g* Substanz gaben 0·06704 *g* NH_3.
II. Versuch. 0·2329 *g* Substanz gaben 0·0627 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
NH_3	27·00	26·92	26·98

Der Schmelzpunkt des Salzes wird von Grailich[1] und Souchay und Groll[2] übereinstimmend mit 100° angegeben, während die von Curtius und Jay[3] angeführten Zahlen 114 bis 116° mit meinen Beobachtungen übereinstimmen. Es muss jedoch bemerkt werden, dass der Körper unter schwacher, oft schon bei 112° beginnender Gasentwickelung schmilzt und selbst der Schmelzpunkt des ganz reinen Salzes unscharf ist. Die gefüllten Röhrchen für die Schmelzpunktsbestimmung konnten während einiger Tage zum Trocknen im Schwefelsäure-Exsiccator belassen werden, da sich das ameisensaure Ammon beim Stehen über Schwefelsäure nicht verändert.

Analyse des über Schwefelsäure gestellten Salzes:

I. Nach 13 Tagen: 0·1931 *g* Substanz gaben 0·05163 *g* NH_3.
II. Nach 25 Tagen: 0·1917 *g* Substanz gaben 0·05146 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
NH_3	26·74	26·84	26·98

Recht auffallend ist die Beobachtung, dass neutrales Ammoniumformiat aus überschüssiger heißer Ameisensäure unverändert auskrystallisiert, während die Bildung eines sauren Salzes zu erwarten wäre. Wie ich später berichten werde, habe ich auf diesem Wege glatt saures essigsaures Ammon erhalten. Hingegen wurde ameisensaures Ammon wiederholt mit einem großen Überschusse von wasserfreier Säure während kürzerer und längerer Zeit auf 100° erwärmt und stets das neutrale Ausgangsproduct zurückgewonnen.

---

[1] Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1858, 281.
[2] L. c. 1859, 323.
[3] Journal für praktische Chemie [2], *39*, 34.

Analyse:

I. Versuch. 0·2372 *g* Substanz gaben 0·3686 *g* metallisches Platin, entsprechend 0·0643 *g* NH_3.

II. Versuch. 0·1878 *g* Substanz gaben 0·0507 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
NH_3	27·18	27·00	26·98

Auch die Destillation des neutralen Salzes bei gewöhnlichem Drucke, eine Operation, durch welche bei der Essigsäure und Propionsäure mindestens Gemische von der annähernden Zusammensetzung des einfachsauren Ammonsalzes entstehen (siehe bei den betreffenden Salzen), führt nicht zur Bildung eines sauren Ammonsalzes der Ameisensäure. Über das diesbezügliche Verhalten des Formiates liegen verschiedene Angaben vor. Pelouze[1] behauptet, dass das neutrale Salz bei 140° ein wenig Ammoniak abgebe und sich bei 180° in Blausäure und Wasser zersetze. Andreasch[2] berichtigt diese Angaben durch sorgfältige Versuche und stellt folgenden Verlauf des Vorganges fest: Nach dem Schmelzen tritt bei 155° starke Entwickelung von Ammoniak und Kohlenoxyd auf und es destilliert eine dünnflüssige, blausäurefreie, stark alkalische Fraction bis 175°. Die zweite Fraction von 175 bis 195° ist dickflüssiger, schwach sauer und gleichfalls frei von Blausäure. Die dritte Fraction über 195° (Formamid) enthält geringe Spuren von Blausäure. Vor ihm wies schon Lorin[3] nach, dass das hauptsächlichste Zersetzungsproduct von Ammoniumformiat Formamid ist. Allerdings tritt nach diesem Autor Blausäure in der Fraction von 180 bis 200° in reichlicher Menge auf, wie Andreasch meint, infolge Überhitzung als Product der secundären Reaction $HCONH_2 = H_2O + HCN$.

Trotzdem keiner der drei Autoren die Bildung eines sauren Salzes erwähnt, wiederholte ich diesen Versuch. Ich bettete die Retorte behufs gleichmäßiger Erhitzung in ein Bad

[1] Annalen der Chemie und Pharmacie, II, 88.

[2] Berliner Berichte, *12*, 973 a.

[3] Comptes-rendus, LIX, 51; Journal für praktische Chemie, XCIV, 63.

von Eisenfeilspänen und erhielt als Hauptproduct der Destillation Formamid (195 bis 209°). Den Vorlauf theilte ich in zwei Fractionen von 129 bis 144° und von 144 bis 195°, welche beide stark alkalisch reagierten, ein Umstand, der mit Rücksicht auf die saure Reaction der wässerigen Lösungen übersaurer fettsaurer Salze, die weitere Untersuchung nahezu überflüssig machte. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure hinterließen diese kleinen Antheile des Destillates wenige Krystalle, welche den Schmelzpunkt des neutralen Formiates zeigten. Nebenbei sei bemerkt, dass ich in Übereinstimmung mit Andreasch nur die Bildung ganz geringer Mengen Blausäure wahrnahm. Dagegen beobachtete ich vor längerer Zeit gelegentlich der Darstellung von Formamid durch trockene Destillation eines Gemenges von Natriumformiat und Salmiak nach Verley[1] reichliche Bildung von Blausäure; doch konnte hier, da ich mit großen Mengen arbeitete, allerdings leicht eine theilweise Überhitzung eingetreten sein.

Die angeführten Umstände berechtigen zur Annahme, dass ein beständiges, saures Ammonsalz der Ameisensäure nicht erhältlich ist; es bleibt nur die Möglichkeit offen, dass sich das neutrale Salz mit überschüssiger Säure zu lockeren, bei niederen Temperaturen existenzfähigen Verbindungen nach Art der sauren Nitrate vereinigen könnte.

In bester Übereinstimmung mit dieser Beobachtung steht die Thatsache, dass überhaupt kein saures Salz der Ameisensäure bekannt ist, während derartige Verbindungen der anderen Fettsäuren, namentlich der Essigsäure bekanntlich in großer Zahl beschrieben sind. Es werden zwar in einer Zusammenstellung von Salzer[2] zwei saure Formiate $(H.COO)_2Cu.CH_2O_2 + 3H_2O$ und $H.COONa.CH_2O_2$ erwähnt und außerdem findet sich an anderer Stelle[3] ein saures Kaliumsalz der Ameisensäure $HCOOK + CH_2.O_2$. Die beiden Alkalisalze wurden von Bineau beschrieben, welcher glaubte, dieselben durch Umkrystallisieren

[1] Bulletin de la société chimique (3), *9*, 690.

[2] Annalen der Chemie und Pharmacie, *223*, 1.

[3] Annales de chim. et de phys. (3), XIX, 291; XXI, 183 (an beiden Stellen dieselbe Mittheilung); Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1847/48, *1*, 547.

von neutralem Salz aus heißer Ameisensäure erhalten zu haben. Dem gegenüber ist festzustellen, dass nach ihm Heintz[1] bei seinen diesbezüglichen Versuchen in beiden Fällen neutrales Salz zurückgewann und erklärt, es gelinge nicht, ein saures ameisensaures Natron oder Kali darzustellen. Das Kupfersalz stellte C. v. Hauer[2] mit 21·3% Kupfer dar und Zepharovich nahm die Messung der Krystalle vor; allein Wertheim[3] gelang die Neudarstellung dieses Salzes nicht, und Lossen und Voss[4] wiesen nach, dass ein saures Kupfersalz der Ameisensäure aus der Literatur zu streichen ist, da sie beim Umkrystallisieren von Kupferformiat aus sehr heißer Ameisensäure stets neutrales Salz zurückerhielten.

Sublimation und Destillation. Das Ammoniumformiat lässt sich unter vermindertem Druck ohne Änderung seiner Zusammensetzung sublimieren und destillieren. Zu diesem Zweck muss die Substanz im evacuierten System mehrere Stunden bei 30 bis 40° getrocknet werden. Nach entsprechender Steigerung der Badtemperatur (circa 145°) tritt in erster Linie Sublimation ein. Dieselbe wurde wiederholt unter verschiedenen Drucken zwischen 8 und 20 *mm* mit größeren Substanzmengen ausgeführt. Ich greife zwei Analysen heraus, welche von den Sublimationen mit tiefstem und höchstem Versuchsdrucke stammen. Das Ausgangsproduct enthielt 27·2% NH_3.

I. Druck = 8·2 *mm*, Temperatur = 88°, Badtemperatur = 150°.
0·1665 *g* Substanz gaben 0·0455 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

		Berechnet
NH_3	27·33	26·98

II. Druck = 20 *mm*, Temperatur = 101°, Badtemperatur = 165°.
1·174 *g* Substanz gaben 1·8224 *g* Platin entsprechend 0·319 *g* NH_3.

---

[1] Poggendorff's Annalen, XCVIII (4. Serie, 8, 462), Jahresbericht 1856, 484.

[2] Sitzungsberichte der Wiener Akademie, 43, Abth. II, 548.

[3] Ebenda, 55, Abth. I, 7.

[4] Annalen der Chemie und Pharmacie, *266*, 33.

In 100 Theilen:

NH_3 .....27·19

Der Apparat für jene Sublimationen, deren Product analysiert werden sollte, bestand im wesentlichen aus einer kleinen Retorte, deren Hals in einem Winkel von etwa 120° gebogen war und einem dieser als Vorlage angeschlossenen Wägeröhrchen, dessen Boden in ein Hahnrohr auslief. Im Tubus der Retorte befand sich das Thermometer, das Wägerohr war durch entsprechende Zwischengefäße mit Manometer und Pumpe verbunden. Sobald eine genügende Substanzmenge übergangen war, wurde das Wägerohr einerseits durch den Hahn, anderseits mit seinen eingeschliffenen Stopfen verschlossen und das Sublimat konnte trocken gewogen werden.

Wenn die Sublimation eingeleitet ist, kann die Temperatur des Bades stark erhöht werden, ohne dass das Salz schmilzt; es wird nur der Gang der Verdampfung beschleunigt. Steigt der Druck im System jedoch über 25 *mm*, so beginnt das Salz plötzlich, unter spontaner Verschlechterung des Vacuums, zu schmelzen und stürmisch zu destillieren. Lässt man nun die Badtemperatur fallen (da bei der Destillation das Bad nur wenig über den Siedepunkt erhitzt sein muss), so verbessert sich in kurzer Zeit das Vacuum und es tritt Constanz des Druckes ein. Die Destillation geht sodann ruhig und gleichmäßig vor sich, auch wenn der Druck im System allmählich stark unter 25 *mm* herabgesetzt wird. Nur wenn das Salz noch Spuren von Feuchtigkeit enthält, schmilzt dasselbe bei entsprechender Badtemperatur unter vorübergehender Dissociation, ohne vorher zu sublimieren. Die beim Beginn des Schmelzens auftretende Dissociation ist in beiden Fällen so geringfügig, dass sie nur vom Manometer ausgewiesen wird, auf die Zusammensetzung des Destillates jedoch keinen Einfluss hat. Dasselbe erstarrt in der Vorlage sofort oder nach kurzer Zeit vollständig und stellt unverändertes Ammoniumformiat dar.

Analysen: Das Ausgangsproduct enthielt 27·2% NH_3. Destillation unter einem Drucke von 14 *mm*, Siedepunkt = 95°, Badtemperatur = 125°.

I. 1·6036 *g* Substanz auf 100 cm^3, davon 25 cm^3 zur Analyse. 0·4009 *g* Substanz gaben 0·1082 *g* NH_3.

II. 1·1664 *g* Substanz auf 100 cm^3, davon 25 cm^3 zur Analyse.
0·2916 *g* Substanz gaben 0·0787 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
NH_3	26·99	26·99	26·98

Analytisch nachweisbare Dissociation, Zerfall in Ammoniakgas, das von der Pumpe abgesaugt wird, und freie Ameisensäure, die in der gekühlten Vorlage zurückbleibt, tritt nur ein, wenn das Salz erhitzt wird, so lange es feucht ist oder der Druck im System plötzlich stark gesteigert wird.

Die Ammonsalze der Essigsäure.

Neutrales Ammoniumacetat. Berthelot fand schon im Jahre 1874,[1] dass das Ammoniumacetat des Handels nicht neutral, sondern sauer sei, wie er meint, nach Art des Natriumbiacetats oder Kaliumtriacetats. Außerdem enthalte dasselbe, wenn in der Wärme hergestellt, Acetamid. Ich kann bestätigen, dass das käufliche Präparat auch heute kein neutrales Acetat darstellt; sein Ammoniakgehalt nähert sich vielmehr dem des einfach sauren Salzes.

Analyse zweier verschiedener Präparate:

I. 1·5125 *g* Substanz auf 250 cm^3, davon je 50 cm^3 zur Analyse.
1. 0·3025 *g* Substanz gaben 0·0442 *g* NH_3.
2. 0·3025 *g* Substanz gaben 0·0435 *g* NH_3.

II. 0·3528 *g* Substanz gaben 0·055 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

	I.			Berechnet für	
	1.	2.	II.	$C_2H_3O_2NH_4$	$C_2H_3O_2NH_4 . C_2H_4O_2$
NH_3	14·61	14·38	15·59	22·07	12·4

Zur Darstellung des neutralen Acetates empfiehlt Berthelot,[2] eine Lösung desselben im lebhaften Ammoniakstrome bis zur

[1] Bulletin de la société chim. de Paris, *22*, 440; ebenda *24*, 107.
[2] L. c.

Krystallisation einzudampfen und die Krystalle mehrere Monate unter einer Glocke der Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auszusetzen. Smit[1] neutralisiert zur Darstellung des Salzes krystallisierbare Essigsäure, die auf dem Wasserbade erhitzt wird, durch Ammoniumcarbonat. Ich verwendete auch hier die eingangs beschriebene Methode und erhielt aus nahezu wasserfreier Essigsäure bei guter Kühlung recht reine Präparate. Trotzdem hielt ich es für geboten, das Salz bei jeder Neudarstellung zu analysieren. Ich greife zwei Bestimmungen heraus:

I. 0·2995 *g* Substanz gaben 0·0645 *g* NH_3.
II. 0·9666 *g* Substanz gaben 0·211 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
NH_3	21·54	21·83	22·07

Der Schmelzpunkt des neutralen Ammoniumacetates liegt nach Kraut[2] bei 89°; diese Zahl, die als einzige Angabe in Beilstein's Handbuch[3] übergegangen ist, muss auf 112·5 bis 114° berichtigt werden. Die Bestimmung des Schmelzpunktes bereitet infolge der ungemein großen Zerfließlichkeit des Salzes Schwierigkeiten. Ich erhielt bei zahlreichen Versuchen zwischen 105 und 113° schwankende Resultate und traf schließlich folgende Anordnung: Das Salz wurde in einer kleinen dickwandigen Eprouvette mit eingesetztem Thermometer, die durch Natronkalkthürme mit der Pumpe in Verbindung stand, drei Stunden lang bei 40° getrocknet. Sodann wurde durch die Thürme trockene Luft eingelassen und die Substanz im Ölbade langsam erhitzt. Auf diese Weise erhielt ich die oben erwähnten Zahlen 112·5 bis 114°. Das Salz scheint sich beim Schmelzen zum Theile zu zersetzen, da sich schwache Gasentwickelung zeigt und die geschmolzene Substanz schon bei etwa 106° wieder erstarrt. Kraut dürfte das Salz nicht rein

---

[1] Bulletin de la société chim., *24*, 539.

[2] Arch. Pharm. (2), CXVI, 38; Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1863, 321.

[3] I, 401.

in Händen gehabt haben. Berthelot und Smit führen keinen Schmelzpunkt an.

Sublimation und Destillation. Beide Operationen wurden in der früher angegebenen Weise ausgeführt. Hiebei stellte sich eine wesentliche Verschiedenheit im Verhalten des ameisensauren und des essigsauren Salzes heraus. Das neutrale Ammoniumacetat lässt sich nicht völlig unzersetzt sublimieren und destillieren, das Sublimat (Destillat) ist vielmehr stets ärmer an Ammoniak als das Ausgangsproduct. Der Ammoniakverlust entsteht nicht etwa in der Weise, dass das Salz Ammoniak abspaltet und sodann in einer bestimmten Zusammensetzung sublimiert; derselbe ist vielmehr bei verschiedenen Versuchen verschieden groß. Das Salz verdampft unter theilweiser Dissociation, wobei Entmischung der Dissociationsproducte stattfindet. Die Dämpfe zeigen für jeden Druck eine bestimmte Temperatur, welche jedoch nur wenig höher liegt (circa 3°) als der entsprechende Siedepunkt des sauren Acetates, von dem später berichtet wird.

Ganz ebenso wie das neutrale verhält sich das käufliche Salz, das ein Gemenge von neutralem Acetat mit einem Überschusse des sauren Salzes vorstellt. Es sei schon an dieser Stelle bemerkt, dass kein Grund vorliegt, dieses 14- bis 15-procentige Salz als chemisches Individuum mit fester Zusammensetzung aufzufassen, wie es Berthelot zu thun geneigt war. Dieser Autor stellte auf Grund von Analysen des käuflichen Productes die umständliche Formel

$$C_2H_4O_2 . 2(C_2H_3O_2NH_4) . 1^1/_2 H_2O$$

auf,[1] obzwar er selbst bemerkt, dass ein Gemisch verschiedener Krystallformen vorlag und das Salz keine Garantien für Einheitlichkeit bot.

Analysen:

A. Sublimation von neutralem Salz.

a) Druck = 12 bis 13 *mm*, Temperatur = 70°.

I. 0·2366 *g* Substanz gaben 0·04281 *g* NH_3.

II. 0·1183 *g* Substanz gaben 0·02112 *g* NH_3.

[1] Bulletin de la société chim., *24*, 107.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Ausgangsproduct
NH_3	18·09	17·85	21·54

b) Druck = 9 *mm*, Temperatur = 66°.

0·1074 *g* Substanz gaben 0·02279 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

		Ausgangsproduct
NH_3	21·22	21·83

B. Destillation von käuflichem Salz.

a) Druck = 17 *mm*, Temperatur = 73° (Siedepunkt des sauren Salzes bei 17 *mm* = 72°).

I. 0·1972 *g* Substanz gaben 0·0293 *g* NH_3.
II. 0·1972 *g* Substanz goben 0·0294 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Ausgangsproduct
NH_3	14·86	14·90	15·59

b) Druck = 15 *mm*.

0·2727 *g* Substanz gaben 0·03635 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

		Ausgangsproduct
NH_3	13·33	15·59

Destillation unter gewöhnlichem Druck. Nach einer Angabe von Kündig[1] entweicht beim Erhitzen von Ammoniumacetat anfangs sehr viel Ammoniak, bei etwa 160° bleibt das Thermometer längere Zeit constant, und es geht ein saures Destillat über; dieses enthält, wie Kündig vermuthet, saures essigsaures Ammon, konnte von ihm aber nicht zur Krystallisation gebracht werden. Sobald das Thermometer über 160° steigt, destilliert viel Acetamid, bei 190° geht nahezu reines Acetamid über. Kraut[2] erhielt bei derselben Operation eine

[1] Annalen, *105*, 277.

[2] Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1863, 321.

farblose Fraction zwischen 140 und 150°, welche durch Berührung mit einem Krystalle des neutralen oder eines sauren Salzes (siehe unten) sofort zu einer bei 50° schmelzenden Krystallmasse erstarrte; diese wird von ihm als saures Ammoniumacetat angesprochen.

Wenngleich der Schmelzpunkt des sauren Acetates in Wirklichkeit bei 66 bis 66·5° liegt, kann immerhin bestätigt werden, dass bei Destillation des neutralen essigsauren Ammons der unter Wasserabspaltung erfolgenden Bildung von Acetamid bei niedrigen Temperaturen die theilweise Abspaltung von Ammoniak vorausgeht. Hiebei resultiert regelmäßig ein Gemisch des sauren Salzes mit kleineren Mengen des neutralen Acetates, ähnlich dem käuflichen Producte. Ich erhielt wiederholt einen bei 120 bis 140° übergehenden, wasserhellen Destillationsantheil, welcher im Vacuum vom Wasser befreit wurde und sodann zu Krystallen erstarrte.

Analyse: Das Ausgangsproduct enthielt 21·8% NH_3.

0·1809 *g* Substanz gaben 0·027 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

		Berechnet für $C_2H_3O_2NH_4.C_2H_4O_2$
NH_3	14·93	12·4

Verhalten über Schwefelsäure. Kraut führt in seiner schon mehrfach genannten Mittheilung an, dass essigsaures Ammon über Schwefelsäure 9% an Gewicht verliere, indem es in ein saures Salz überzugehen scheine. Dieses sei identisch mit dem durch Destillation unter gewöhnlichem Drucke erhaltenen Salze und zeige nach einer Analyse von Uelsmann die Zusammensetzung $C_2H_3O_2.NH_4.C_2H_4O_2$ (Schmelzpunkt 50°). Da Kraut, wie ich aus seiner Angabe des Schmelzpunktes ersehe (89°), kein neutrales Salz, sondern ein Gemisch von saurem und neutralem Acetat als Ausgangsproduct in Händen hatte, habe ich sowohl das Verhalten des neutralen, als auch des käuflichen Ammoniumacetats beim Stehen über Schwefelsäure untersucht und gefunden, dass keines von beiden bei dieser Behandlung erhebliche Mengen von Ammoniak abgibt. Die Salze vermindern sich in der Exsiccatorglocke allerdings

mit der Zeit sehr erheblich, indem sie langsam dissociieren und theils von der Schwefelsäure aufgenommen, theils an den Wänden der Glocke ausgeschieden werden. Der Ammoniakgehalt des jeweiligen Rückstandes entspricht aber, mit der Einwirkungsdauer sehr langsam abnehmend, in jedem Zeitpunkte nahezu der Zusammensetzung des Ausgangsproductes. Die Angabe Kraut's dürfte dadurch entstanden sein, dass nur das Anfangs- und Endgewicht der Substanz bestimmt wurde und der Gewichtsverlust nach einer gewissen Zeit zufällig 9% betrug. Da der Ammoniakgehalt des neutralen und sauren Salzes um 9·67% differiert, glaubte Kraut, auf diese Weise Ammoniumbiacetat erhalten zu haben. Auch die Analyse von Uelsmann erklärt sich halbwegs, wenn man annimmt, dass Kraut, der sein Salz durch Einleiten von Ammoniak in Eisessig (1·006 specifisches Gewicht) darstellte, für seine Versuche ein Gemisch von der constanten Zusammensetzung des käuflichen Salzes verwendete (14 bis 15%) und eine sehr lange Versuchsdauer voraussetzt; in dieser Weise dürfte ein die Zusammensetzung des Biacetates annähernd aufweisendes Salz entstanden sein, dessen Schmelzpunkt um 16° tiefer lag als der der reinen Verbindung.

Analysen:

I. Neutrales Ammoniumacetat, 5 Monate im Exsiccator über Schwefelsäure gestanden:

0·269 *g* Substanz gaben 0·058 *g* NH_3.

In 100 Theilen:		Ausgangsproduct
NH_3	21·56	21·83

II. Käufliches Ammoniumacetat. Das Ausgangsproduct enthielt 15·59% Ammoniak:

Dauer der Einwirkung	Gramm Substanz	Gramm NH_3	Procente NH_3
3 Wochen	0·2167	0·0333	15·37
8 »	0·2933	0·0444	15·14
12 »	0·247	0·03737	15·13
33 »	0·2841	0·04094	14·41

Saures Ammoniumacetat. Da durch keine dieser beiden von Kraut angegebenen Methoden ein einheitliches saures Salz gebildet wird, musste eine andere Darstellungsweise für dasselbe gesucht werden. Am nächsten lag der Versuch, das neutrale Salz mit heißer überschüssiger Säure zu behandeln; dieser wurde indessen fürs erste beiseite gelassen, da Berthelot angibt,[1] durch Auflösen von käuflichem essigsauren Ammon im gleichen Gewichte von krystallisierbarer Essigsäure ein in langen Nadeln schön krystallisiertes Salz von complicierter Zusammensetzung erhalten zu haben. Der Ammoniakgehalt betrug 9·5%, außerdem enthielt das Salz 51% »freie« Essigsäure. Berthelot stellt auf Grund dieser Zahlen die Formel $2C_2H_4O_2NH_3.3C_2H_4O_2.H_2O$ auf und theilt weiters mit, dass dieses Salz neuerdings in krystallisierbarer Essigsäure aufgelöst oder in Gegenwart eines Überschusses von gewöhnlicher Essigsäure dargestellt, mit denselben Eigenthümlichkeiten und in derselben Zusammensetzung wieder auskrystallisiere. Dagegen konnte er weder ein dem Kaliumsalz $C_2H_3O_2K.C_2H_4O_2$ entsprechendes Biacetat, noch ein mit dem Natriumsalz $C_2H_3O_2Na.2C_2H_4O_2$ correspondierendes Triacetat darstellen.

Die Beobachtung, dass Ammoniumacetat aus essigsaurer Lösung durch Zusatz von Äther mit geringerem Ammoniakgehalt ausgefällt wird, zeigte mir den ersten Weg zur Gewinnung des reinen Biacetats. Die Darstellung gelingt nicht durch einmalige Ausfällung. Es entsteht vielmehr, ob man nun von neutralem oder käuflichem Acetat ausgeht und die Lösung durch Eisessig in der Kälte oder Wärme bewerkstelligt, bei der ersten Fällung stets ein Salz, das 13 bis 14% Ammoniak enthält (vergl. die Zusammensetzung des käuflichen Productes). Diese Übereinstimmung kann mich indes nicht veranlassen, die Existenz eines einheitlichen Acetates von dieser Zusammensetzung anzunehmen; es zeigt sich vielmehr, dass bei Versuchen mit diesen Verbindungen Operationen, welche in ähnlicher Weise wiederholt werden, häufig zu Gemischen von annähernd constanter Zusammensetzung führen. So erhielt ich

[1] Bulletin de la société chim., *24*, 107.

bei anderer Gelegenheit wiederholt eine Zwischenstufe mit 15% und eine solche mit 21% Ammoniak. Auch ist auf den bereits erwähnten Umstand an dieser Stelle hinzuweisen, dass das von Berthelot in den Jahren 1872 und 1875 untersuchte käufliche Präparat annähernd denselben Ammoniakgehalt aufwies wie die Handelsproducte, die ich in Händen hatte. Es ist daher, nebenbei bemerkt, auch keineswegs für die Einheitlichkeit beweisend, wenn Berthelot anführt, das oben erwähnte $9^1/_2$ procentige Acetat einigemale dargestellt zu haben.

Wenn man das von der ersten Ausfällung mit Äther resultierende 13- bis 14procentige Salzgemisch neuerdings in Eisessig löst und mit Äther fällt, erhält man das einfach saure essigsaure Ammon.

Erster Versuch. 15·5procentiges Salz wurde in überschüssigem Eisessig in der Kälte gelöst. Nachdem die Lösung einen Tag gestanden hatte, wurde trockener, alkoholfreier Äther bis zur vollständigen Ausfällung zugesetzt. Das resultierende, mikrokrystallinische Salz wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen.

I. 0·2053 *g* Substanz gaben 0·0286 *g* NH_3.
II. 0·2053 *g* Substanz gaben 0·029 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

	I.	II.
NH_3	13·93	14·12

Zweiter Versuch. Neutrales Salz wurde in der Kälte gelöst und nach eintägigem Stehen wie oben gefällt.

0·2411 *g* Substanz gaben 0·03244 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

		Ausgangsproduct
NH_3	13·46	21·8

Dritter Versuch. 11 *g* neutrales essigsaures Ammon wurden mit 72 *g* 100procentiger Essigsäure acht Stunden am Wasserbade unter Abhaltung von Feuchtigkeit erwärmt und wie oben mit Äther ausgefällt.

0·1467 *g* Substanz gaben 0·02024 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

		Ausgangsproduct
NH_3	.......13·79	21·8

Vierter Versuch. Das Reactionsproduct vom zweiten Versuche (14·07% NH_3) wurde neuerdings gelöst, 17 Tage mit der Säure in Berührung gelassen und sodann gefällt.

0·1746 *g* Substanz gaben 0·2197 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

		Berechnet für $C_2H_3O_2NH_4 . C_2H_4O_2$
NH_3	......12·58	12·4

Dieses saure Salz entsteht indessen entgegen den Angaben Berthelot's viel glatter, wenn man neutrales Acetat in heißer Essigsäure auflöst und einfach auskrystallisieren lässt. Das neutrale Salz wird mit möglichst reinem Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles gelöst ist. Die dickflüssige Lösung erstarrt im Exsiccator zu einem Krystallbrei, welcher zwischen Filtrierpapier rasch abgepresst und mit trockenem alkoholfreiem Äther ausgewaschen wird.

I. Neutrales Acetat und Essigsäure in gleichen Mengen:

0·2929 *g* Substanz gaben 0·03765 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

NH_3 .....12·85.

II. 46 *g* neutrales Acetat auf 60 *g* Essigsäure:

0·2671 *g* Substanz gaben 0·034 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

NH_3 .....12·73.

III. 45 *g* neutrales Acetat auf 55 *g* Essigsäure:

0·5572 *g* Substanz gaben 0·06825 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

NH_3 .....12·25.

IV. 155 *g* neutrales Acetat auf 180 *g* Essigsäure.

0·2791 *g* Substanz gaben 0·035 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

NH_3 ..... 12·54.

Ich begnüge mich mit der Anführung dieser vier voneinander unabhängig und zu verschiedenen Zeitpunkten vorgenommenen Darstellungen und Analysen des Biacetats, wenngleich mir ein reichlicheres Belegmaterial zur Verfügung steht. Es ist selbstverständlich, dass dieser Versuch sehr oft und mit wechselnden Mengen von Essigsäure wiederholt wurde, da Berthelot nach derselben Methode die Verbindung $2C_2H_4O_2NH_3.3C_2H_4O_2.H_2O$ erhielt, ein Biacetat aber nicht darstellen konnte. Bei allen meinen Versuchen resultierte glatt dieses einfachsaure Ammonsalz, während es mir überhaupt nicht gelang, eine ammoniakärmere Verbindung der Essigsäure zu gewinnen. Es zeigte sich vielmehr die eigenthümliche Erscheinung, dass saures Ammoniumacetat, wenn es neuerdings mit krystallisierbarer Essigsäure zusammengebracht und kurz oder auch länger auf 100° erwärmt wird, mit höherem Ammoniakgehalt wieder auskrystallisiert.

Erster Versuch. 27 *g* Biacetat wurden mit dem gleichen Gewichte krystallisierbarer Essigsäure unter Abhaltung von Feuchtigkeit eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung erstarrte, über Schwefelsäure gestellt, nach längerer Zeit zu Krystallen, welche sorgfältig zwischen Filtrierpapier abgepresst und sodann mit alkohol- und wasserfreiem Äther ausgewaschen wurden.

I. 0·4416 *g* Substanz gaben 0·0688 *g* NH_3.
II. 1·235 *g* Substanz gaben 0·189 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Ausgangsproduct
NH_3	15·58	15·30	12·54

Zweiter Versuch. 22 *g* Biacetat wurden mit 25 *g* nahezu wasserfreier Essigsäure durch 3 Stunden am Wasserbade erwärmt und die sich beim Stehen über Schwefelsäure ausscheidenden Krystalle wie oben behandelt.

2·3631 *g* Substanz gaben 0·3462 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

		Ausgangsproduct
NH_3	14·65	12·54

Es konnte mithin unter den angegebenen Versuchsbedingungen die von Berthelot erhaltene Verbindung nicht dargestellt werden; gegen seine Angabe sind aber auch theoretische Bedenken zu erheben. Abgesehen davon, dass nur ganz wenige Ammonsalze organischer Säuren Krystallwasser enthalten, wird durch den Umstand, dass das neutrale Ammoniumacetat ebenso wie das Biacetat frei von Krystallwasser ist, die Existenz einer Verbindung $2\,C_2H_3O_2NH_4 . 3\,C_2H_4O_2 . H_2O$ unwahrscheinlich gemacht.

Th. Salzer[1] stellt in einer Untersuchung über den Krystallwassergehalt der Salze mit Hilfe von zahlreichen Belegen aus der Literatur folgende Gesetzmäßigkeit auf: »Wenn eine einbasische Säure mit einem Metalle außer dem neutralen Salz auch saure Salze bildet, so wird die Zahl der aufnehmbaren Krystallwassermolecüle (bezogen auf ein Molecül Säure) mit zunehmendem Säuregehalte geringer.« Sämmtliche diesem Autor bekannten Salze, zu denen die Essigsäure das Hauptcontingent stellt, entsprechen dieser Regel, bis auf das besprochene Acetat Berthelot's, dessen Existenz daher schon von Salzer bezweifelt wird.

Es wäre wohl denkbar, dass es ein nur bei niederen Temperaturen existenzfähiges, krystallwasserfreies Salz der Essigsäure nach Art des Kalium-[2] und Natrium-Triacetates geben könnte, welch letztere von Lescoeur[3] unzweifelhaft dargestellt wurden. Allein die Bildung einer einheitlichen 9·5-procentigen Zwischenstufe mit Krystallwasser kann aus den angeführten Gründen und mit Rücksicht auf die Untersuchungen Lescoeur's über die Alkalisalze ausgeschlossen werden.

Immerhin ist nach meinen Versuchen die Wahrscheinlichkeit groß, dass ein ammoniakärmeres Salz der Essigsäure als

[1] Annalen, *223*, 1.

[2] Berthelot, Annales de chim. et de phys., (4), XXX, 528.

[3] L. c. (6), XXVIII, 241, 245.

das Biacetat überhaupt nicht existiert, wie ja Lescoeur[1] vom Lithium nur ein Biacetat, nicht aber ein Triacetat erhalten konnte; auch das neutrale Thalliumsalz vereinigt sich nur mit einem Molecül Essigsäure, und zwar zu einem schon bei gewöhnlicher Temperatur recht unbeständigen Biacetat.

Sublimation und Destillation. Während das neutrale Salz, wie erwähnt wurde, beim Erhitzen im Vacuum zum Theile dissociiert, kann das Ammoniumbiacetat unter vermindertem Drucke völlig unzersetzt destilliert, beziehungsweise bei sehr niederen Drucken sublimiert werden. Beide Operationen werden in der früher beschriebenen Weise ausgeführt.

Erster Versuch. Destillation eines 12·25 procentigen Salzes. Druck = 9 *mm*, Temperatur = 61°.

0·4061 *g* Substanz gaben 0·0494 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

NH_3 ..... 12·17.

Zweiter Versuch. Destillation eines 12·56 procentigen Salzes. Druck = 16 *mm*, Temperatur = 71°.

I. 0·2388 *g* Substanz gaben 0·02954 *g* NH_3.
II. 0·598 *g* Substanz gaben 0·0741 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

	I.	II.
NH_3	12·37	12·39.

Das Biacetat schmilzt ohne Gasentwicklung zwischen 66° und 66·5°, und zwar zeigen alle Präparate, ob sie nun durch Ausfällung mit Äther gewonnen, oder durch Krystallisation aus heißer Essigsäure bereitet wurden, oder von der Destillation herrühren, genau denselben Schmelzpunkt.

Das saure essigsaure Ammon ist in Alkohol ziemlich leicht löslich. Durch Zusatz von Äther wird es aus der Lösung jedoch nicht unverändert ausgeschieden. Das ausfallende Salzgemisch besteht vielmehr fast ausschließlich aus neutralem Ammoniumacetat.

[1] L. c.

Erster Versuch. 12·75procentiges Biacetat wurde in Alkohol gelöst, mit Äther gefällt und ausgewaschen.

0·1886 *g* Substanz gaben 0·0394 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

		$C_2H_3O_2NH_4$
NH_3	......20·89	22·07

Zweiter Versuch. 12·25procentiges Biacetat wie oben behandelt.

0·2347 *g* Substanz gaben 0·04943 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

NH_3.....21·06.

In ähnlicher Weise wird eine wässerige Lösung von Kaliumhydrosulfat durch Weingeist in normales Salz und in Schwefelsäure zerlegt, ein Vorgang, welcher auf Grund der Unlöslichkeit des normalen Kaliumsulfats in Alkohol vollkommen verständlich ist, da ja durch weiteren Zerfall des Anionts HSO_4' in $H^{\cdot}$ und SO_4'' auch die Ionten des neutralen Sulfates in der Lösung anwesend sind.

Zur Erklärung der Umsetzung des sauren Ammoniumacetates in das neutrale Salz könnte man in analoger Weise die Dissociation des sauren Salzes in alkoholischer Lösung heranziehen; dem steht jedoch die anscheinend gleich geringe Löslichkeit beider Salze in Äther entgegen. Die diesbezüglich unternommenen Versuche lassen die Bildung eines intermediären Productes wahrscheinlich erscheinen, sind jedoch noch nicht abgeschlossen.

Bei Niederschrift dieser Mittheilung finde ich die an dieser Stelle einzufügende, ihrer Quelle nach nicht näher bezeichnete Angabe,[1] dass das saure Ammoniumacetat mit Alkohol Additionsproducte bilde.

[1] Lunge, »Die Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks«, 4. Auflage von Dr. Hippolyt Kohler, S. 262. Als Bildungsweise des sauren Ammoniumacetates (Schmelzpunkt fehlt) wird Ammoniakabspaltung aus neutralem Acetat (Schmelzpunkt 89°, mithin Handelsproduct, d. h. Gemisch der beiden



Wegen der erwähnten Einwirkung von Alkohol auf das Biacetat muss zum Auswaschen dieses Salzes alkoholfreier Äther verwendet werden.

Die wässerige Lösung des Biacetats reagiert stark sauer.

Die Ammonsalze höherer Fettsäuren.

Das neutrale propionsaure Ammon verhält sich nach einer Angabe Sestini's[1] bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke ganz analog dem essigsauren Salze. Dasselbe entwickelt, in einer kleinen Retorte erhitzt, Ammoniak, und zwischen 130 bis 150° destilliert das saure Salz in Form einer farblosen Flüssigkeit über, die beim Erkalten erstarrt. Ein Gemisch dieses Salzes mit einer gewissen Menge von neutralem Salz soll sich nach demselben Autor bilden, wenn man eine concentrierte Lösung des neutralen Salzes längere Zeit unter einer Glocke neben Schwefelsäure stehen lässt.

Auch im Vacuum spaltet das neutrale propionsaure Ammon Ammoniak ab; dasselbe schmilzt unter lebhafter Ammoniakentwickelung und destilliert sodann als nahezu reines, einfach saures Propionat über.

Analyse: 4·574 *g* Substanz auf 250 cm^3, hievon je 25 cm^3.

I. 0·4574 *g* Substanz gaben 0·0438 *g* NH_3.
II. 0·4574 *g* Substanz gaben 0·044 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet für $C_3H_5O_2.NH_4.C_3H_6O_2$
NH_3	9·58	9·62	10·3

Die Destillate des buttersauren und isobuttersauren Ammons erstarrten nicht spontan. Das neutrale isovaleriansaure Ammon hingegen liefert ein festes, einheitliches Destillationsproduct von saurem Salz, und zwar verhält sich dieses Salz ähnlich dem

Acetate) bezeichnet. Autor erwähnt, in Übereinstimmung mit meinen Beobachtungen, dass das saure Salz viel beständiger als das neutrale, leicht zerfließlich und löslich in Alkohol sei und fügt hinzu, dass sich dasselbe bei 120° (Druckangabe fehlt) unzersetzt sublimieren lasse.

[1] Zeitschrift für Chemie, 1871 (14), 35.

propionsauren Ammon, spaltet aber unter vermindertem Drucke sofort mehr als ein Äquivalent Ammoniak ab und destilliert zum größten Theile als Trivalerat $C_5H_9O_2NH_4 . 2\,C_5H_{10}O_2$ über.

Analysen:

Erster Versuch. 0·262 *g* Substanz gaben 0·0165 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	
	$C_5H_9O_2 . NH_4 . C_5H_{10}O_2$	$C_5H_9O_2 . NH_4 . 2\,C_5H_{10}O_2$
NH_3........6·3	7·66	5·26

Zweiter Versuch. 2·154 *g* Substanz auf 250 *cm*³, hievon 25 *cm*³ zur Analyse:

I. 0·2154 *g* Substanz gaben 0·0125 *g* NH_3.
II. 0·2154 *g* Substanz gaben 0·0126 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

	I.	II.
NH_3........	5·80	5·85.

Dem in der Medicin verwendeten Ammonsalze der Isovaleriansäure kommt nach Berthelot[1] die Zusammensetzung dieses zweifach sauren Salzes zu. Das correspondierende Kalium- und Natriumsalz der Isovaleriansäure hat Lescoeur[2] dargestellt.

Das Destillat von isocapronsaurem Ammoniak wurde auch nach längerem Stehen über Ätzkali nicht fest.

Anorganische Ammonsalze.

Salze der Salpetersäure. Von der Salpetersäure sind nebst zwei basischen Salzen[3] und dem neutralen Nitrat zwei saure Ammonsalze bekannt, $NH_4NO_3 + 2HNO_3$ und $NH_4NO_3 + HNO_3$, welche von Ditte[4] durch Auflösung von Ammoniumnitrat in rauchender Salpetersäure erhalten wurden. Von diesen

---

[1] Bulletin de la société chim. de Paris, *27*, 104.

[2] L. c.

[3] Raoult, Compt. rend., LXXVI, 1261; Troost, Compt. rend., *94*, 789.

[4] Compt. rend., *89*, 576.

letzteren Salzen sei erwähnt, dass sie nach der Angabe ihres Entdeckers in der Wärme unter Abgabe von Salpetersäuredämpfen dissociieren, deren Tension für jede Temperatur einen bestimmten Wert erreicht, und zwar für das Binitrat 760 *mm* bei 130°, für das Trinitrat 760 *mm* bei 125°. Neutrales Ammoniumnitrat schmilzt nach Veley[1] beim allmählichen Erhitzen bei 159° und fängt bei 186° (nach Berthelot bei 210°) an, sich in Wasser und Stickoxydul zu zersetzen. Nach W. Smith[2] schmilzt es, ohne vorher in saures Salz verwandelt zu werden, spaltet aber bei der Erhitzung Ammoniak und Salpetersäure ab.

Unter vermindertem Drucke lässt sich Ammoniumnitrat völlig unzersetzt destillieren. Der Siedepunkt liegt für den Druck von 11 *mm* bei 210°. Das Salz wurde im Luftbade vorsichtig bis zum Schmelzen und sodann mit freier Flamme erhitzt. Das Destillat tropfte als schwere Flüssigkeit in die angeschmolzene Vorlage und erstarrte sofort zu einer völlig trockenen, compacten Masse. Es wurden größere Mengen des Salzes destilliert; der Siedepunkt blieb vollkommen constant.

Analyse:

0·19 *g* Substanz gaben 0·0413 *g* NH_3.

In 100 Theilen:

		Berechnet für NH_4NO_3
NH_3	21·73	21·25

Schwefelsaures Ammon. Marchand[3] gibt an, dass Ammoniumsulfat bei 140° schmilzt und sich von 280° an zersetzt. Hodgkinson und Bellairs[4] berichten über die Einwirkung von Metallen auf geschmolzenes Ammoniumsulfat. W. Smith[5] hingegen stellt fest, dass Ammoniumsulfat überhaupt nicht schmilzt, sondern beim Erhitzen Ammoniak abgibt und fast reines, geschmolzenes saures Ammoniumsulfat hinterlässt.

---

[1] Journ. chem. soc., 1883, *1*, 370.

[2] Centralblatt, 1895, II, 564.

[3] Dammer, Handbuch der anorgan. Chemie, II, 2, S. 268.

[4] Centralblatt, 1895, II, 209.

[5] L. c., 563.

Mit diesen Angaben von Smith stimmt das von mir beobachtete Verhalten des schwefelsauren Ammons unter vermindertem Drucke überein. Ammoniumsulfat lässt sich im Vacuum weder unzersetzt destillieren, noch sublimieren; es geht vielmehr wie bei gewöhnlichem Drucke in saures Ammoniumsulfat über. Dieses saure Salz schmilzt zwar, lässt sich aber auch seinerseits, mit freier Flamme so hoch als möglich erhitzt, nicht destillieren. Der Kolbenrückstand eines derartigen Versuches wurde der Analyse unterworfen.

0·866 *g* Substanz gaben 1·834 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

		Berechnet für	
		$NH_4.HSO_4$	$(NH_4)_2SO_4$
SO_4	87·13	83·48	72·73

Von den neutralen Salzen ist mithin im Vacuum lediglich das Formiat und das Nitrat unzersetzt flüchtig, während das Acetat theilweise dissociiert. Das Propionat und das Isovalerianat spaltet beim Schmelzen Ammoniak ab, und ersteres destilliert als einfach saures, letzteres als zweifach saures Salz über. Das saure Acetat destilliert und sublimiert völlig unzersetzt. Das neutrale Sulfat spaltet beim Erhitzen im Vacuum wie bei gewöhnlichem Druck Ammoniak ab und verwandelt sich in saures Salz.

An dieser Stelle mögen schließlich einige Worte über die maßanalytische Ammoniakbestimmung Platz finden. Von allen zu diesem Zweck vorgeschlagenen Indicatoren komme ich immer wieder auf Methylorange als den bestgeeigneten zurück. Voraussetzung ist allerdings die Verwendung von Salzsäure als Maßflüssigkeit (am besten halbnormal), da beim Arbeiten mit Schwefelsäure der Farbenumschlag aus naheliegenden Gründen viel unsicherer ist. Dieser Umstand steht der Anwendung von Methylorange jedoch keineswegs im Wege, da Salzsäure, wie bekannt, auch von allen anderen Gesichtspunkten aus der Schwefelsäure als Maßflüssigkeit vorzuziehen ist.

Dynamische Dampfspannkraftmessung.

Da einerseits Georg W. A. Kahlbaum[1] durch seine umfangreichen Untersuchungen nachgewiesen hat, dass die statische und dynamische Methode der Dampfspannkraftmessung übereinstimmende Resultate geben, anderseits die Untersuchung der vorliegenden, sehr hygroskopischen Substanzen nach der statischen Methode große Schwierigkeiten bietet, wurde die Dampfspannkraft des sauren essigsauren Ammons nach der dynamischen Methode bestimmt.

Trotz des reichen Materials, das die Studien Kahlbaum's für diese Methode der Dampfspannkraftmessung bieten, musste ich zahlreiche Versuche machen, um einen für meine Bestimmungen brauchbaren Apparat zu finden. Es scheint eben, wie auch aus Kahlbaum's Untersuchungen hervorgeht, keine allgemein verwendbare Apparatur für derartige Messungen zu geben, die Methode muss vielmehr dem einzelnen Fall angepasst werden. So unsicher und mühevoll ich anfangs arbeitete, so elegant und zuverlässig giengen trotz der großen Hygroskopicität und zweifellosen Dissociationsneigung der untersuchten Salze die Bestimmungen vor sich, als die richtige Form gefunden war. Die nachfolgend angegebenen Werte stellen sämmtliche mit dem zu beschreibenden Apparate gemachten Beobachtungen »ohne jede Einschränkung oder Wahl« dar. Es liegt mir ferne, jedes der einzelnen Resultate, absolut betrachtet, als vollkommen genau anzusehen, da meine Instrumente nicht hinreichend zuverlässig waren, um dieser Anforderung zu genügen, wenngleich ich sorgfältig ausgekochte Manometer und speciell für diese Bestimmungen verfertigte Thermometer verwendete. Da jedoch alle Parallelversuche bei gleicher Temperatur übereinstimmende Resultate ergaben, dürften die gefundenen Werte relativ immerhin als zuverlässig anzusehen sein und die durch graphische Darstellung derselben gewonnenen, durchaus stetig verlaufenden Curven die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur für das untersuchte Salz in entsprechender Weise verbildlichen.

[1] Studien über Dampfspannkraftmessungen. Basel 1893.

Der Apparat (Fig. 1) besteht im wesentlichen aus dem Siedekölbchen *A* mit angeschmolzener Vorlage *B*, an dessen Capillare einige mit Schwefelsäure beschickte Tropfenzähler angeschlossen sind; die birnenförmige Erweiterung der Vorlage ist in eine große, etwa fünf Liter fassende Flasche *C* eingeschliffen, welche ihrerseits durch einen mit Kali beschickten Trockenthurm *D* mit den zwei Manometerflaschen in Verbindung steht. Zwischen das letzte Manometer und die Pumpe ist noch eine mit Schwefelsäure beschickte Flasche eingeschaltet zu denken. Der ganze Apparat ist durch ein T-Rohr

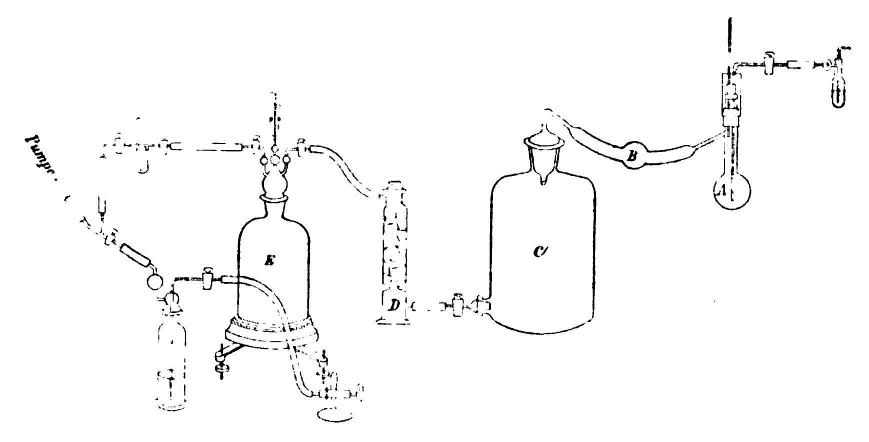


Fig. 1.

einerseits an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen, anderseits mit mehreren Schwefelsäure enthaltenden Waschflaschen (mit Capillarrohr) mit Hahn verbunden, denen schließlich noch ein Habermann'scher Hahn vorgeschaltet ist. Alle Theile des Apparates sind durch Schliffe, beziehungsweise sehr dicke Vacuumschläuche miteinander verbunden, nur das Siedekölbchen ist zur Aufnahme des Thermometers und der Capillare mit einem Gummistopfen versehen, welcher durch den von Kahlbaum ersonnenen einfachen Quecksilberverschluss[1] gedichtet wird.

[1] Berliner Berichte, 28 (1895), S. 392. Um den Hals des Kölbchens ist ein Kautschukring gelegt, über den ein aus einem abgesprengten weiteren Glasrohre gefertigter Becher gestülpt wird, der mit Quecksilber anzufüllen ist.

Wenn der Hahn der Capillare einerseits und der letzte Hahn vor der Pumpe anderseits geschlossen ist, stellt der Apparat für eine weit über die Versuchsdauer hinausreichende Zeit hin ein vollkommen dichtes System dar.

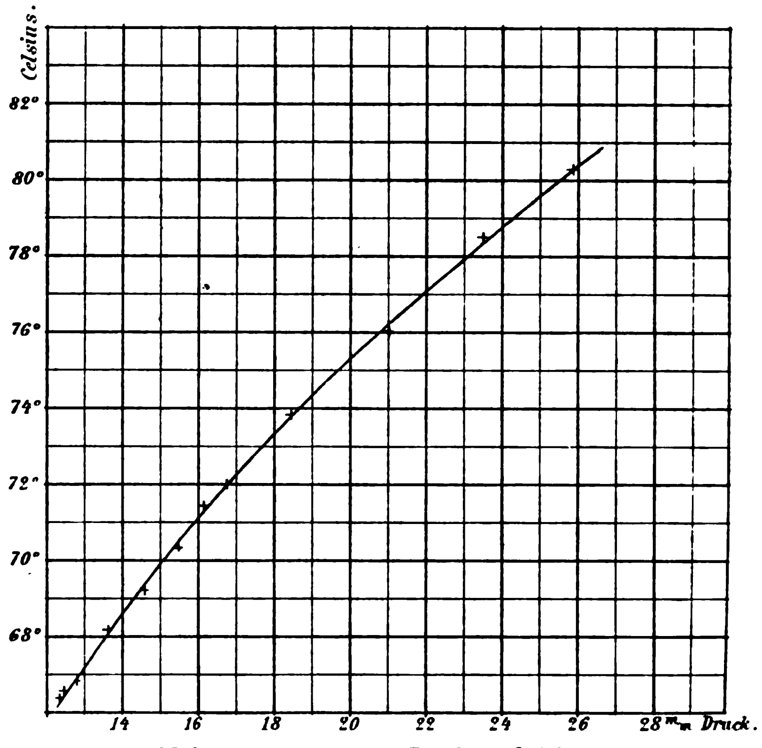
Zur Ausführung der Bestimmung wurde in erster Linie die in das Siedekölbchen eingebrachte Substanz durch schwaches Erwärmen unter gleichzeitiger Evacuierung (anfänglich im langsamen, trockenen Luftstrome) vollkommen getrocknet. Sodann wurde in der Regel in den bis zur Wirkungsgrenze der Wasserstrahlpumpe evacuierten, geschlossenen Apparat durch den Habermann'schen Hahn und die mit Capillarröhren versehenen Waschflaschen eine entsprechende Menge trockene Luft eingelassen und die Messung vorgenommen. Einige Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass der Apparat mit der in Thätigkeit befindlichen Wasserstrahlpumpe neuerdings in Verbindung gesetzt und die nächste Messung bei niedrigerem Druck gemacht wurde. Sämmtliche Bestimmungen giengen indes zur Vermeidung jeder Druckschwankung bei vollkommen geschlossenem Apparat vor sich; da somit keine Luft durchgeleitet werden konnte, wurden in das Kölbchen mit der Substanz einige Platinschnitzchen und kurze dünne Capillaren eingebracht. Die erste Ablesung wurde nach etwa einer halben Stunde, die letzte Controlablesung nach etwa einer Stunde vorgenommen; hiebei ergaben sich selten und auch dann geringfügige Differenzen. In der Regel wurde bei einem Versuch nur eine einzige Bestimmung ausgeführt, nur von den in Tabelle I unter 13 bis 20 angegebenen Werten wurden jeweils mehrere bei einem einzigen Versuch gewonnen. Aber auch bei diesen Bestimmungen wurde die erste Ablesung erst gemacht, nachdem Druck und Temperatur sich längere Zeit hindurch ganz constant gezeigt hatten und nach geraumer Zeit durch eine zweite Ablesung controliert.

Tabelle I.

Saures essigsaures Ammon.

	Temperatur	Temperatur des Bades	Corrigierte Temperatur	Druck in Millimetern
	in Graden Celsius			
1	66·2	80	66·4	12·4
2	66·4	85	66·6	12·5
3	66·6	85	66·8	12·8
4	68	82	68·2	13·7
5	69	86	69·2	14·6
6	70·1	87	70·3	15·5
7	71·2	89	71·4	16·2
8	71·8	90	72	16·8
9	73·6	91	73·8	18·5
10	75·8	90	76	21
11	78·2	90	78·5	23·5
12	80	97	80·3	25·9
13	83·8	100	84·1	32·7
14	86·2	117	86·6	37
15	89·1	117	89·5	44·3
16	92·5	125	93	51·8
17	94·8	120	95·3	59
18	97·9	120	98·5	70·3
19	98·8	123	99·4	73·1
20	99·6	121	100·2	76·9

Aus den in vorstehender Tabelle unter 1 bis 12 angeführten Beobachtungen wurde die Curve (Fig. 2) construiert, wobei die corrigierten Werte der Temperatur in Anwendung kamen. Die Curve (Fig. 3) wurde aus sämmtlichen Beobachtungen (in kleinerem Maßstabe) dargestellt.



Maßstab: 5 mm = 1 mm Druck = 1° Celsius.

Fig. 2.

Aus der Curve Fig. 2 und einer in demselben Maßstabe construierten Curve, entsprechend den Bestimmungen 13 bis 20, welche ihres großen Formates wegen nicht reproduciert wird, wurden die nachfolgenden Werte abgelesen.[1]

---

[1] Anlangend die Genauigkeit der graphischen Methode der Interpolation vergleiche Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck, S. 69 ff. und Studien über Dampfspannkraftmessungen, I, S. 66 ff.

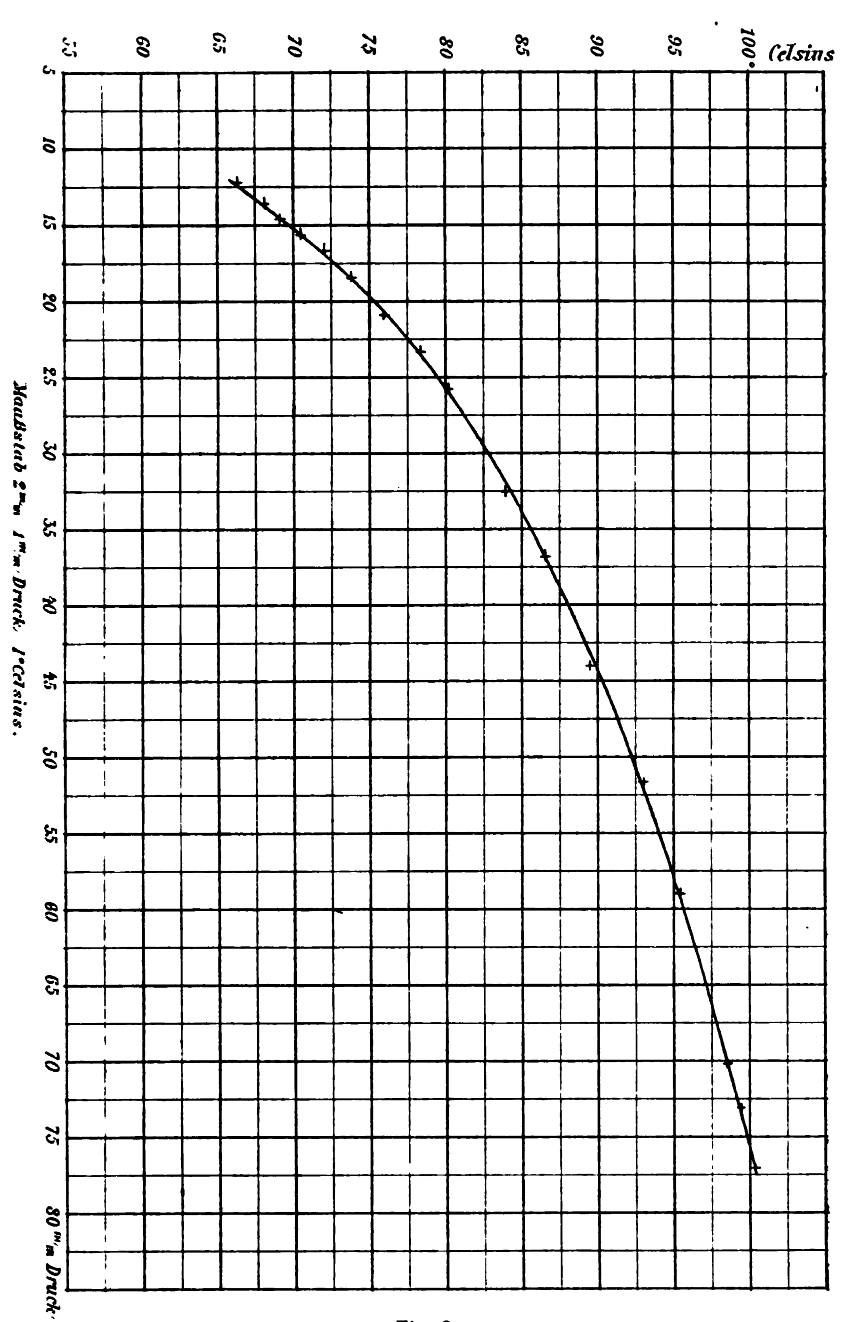

60
65
70
75
80
85
90
95
100°
Celsius
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80 m/m Druck.
Druck.

Fig. 3.

Tabelle II.

Dampfspannkraft des sauren essigsauren Ammons.

Nach Millimeter geordnet.

Druck in Millimetern	Temperatur in Graden Celsius	Druck in Millimetern	Temperatur in Graden Celsius	Druck in Millimetern	Temperatur in Graden Celsius
13	67·2	28	81·5	56	94·3
14	68·6	30	82·7	58	95
15	69·8	32	83·9	60	95·6
16	71	34	84·9	62	96·2
17	72·2	36	85·9	64	96·8
18	73·2	38	86·9	66	97·4
19	74·2	40	87·9	68	98
20	75·2	42	88·8	70	98·6
21	76·2	44	89·7	72	99·1
22	77·1	46	90·55	74	99·6
23	77·95	48	91·35	76	100·1
24	78·75	50	92·1	77	100·3
25	79·5	52	92·85		
26	80·2	54	93·6		

Tabelle III.

Kochpunkte des sauren essigsauren Ammons.

Nach Graden Celsius geordnet.

Temperatur in Graden Celsius	Druck in Millimetern	Temperatur in Graden Celsius	Druck in Millimetern	Temperatur in Graden Celsius	Druck in Millimetern
67	12·9	79	24·4	91	47·2
68	13·6	80	25·7	92	49·8
69	14·4	81	27·2	93	52·4
70	15·2	82	28·8	94	55·2
71	16	83	30·4	95	58
72	16·9	84	32·2	96	61·2
73	17·8	85	34·2	97	64·5
74	18·8	86	36·2	98	68
75	19·8	87	38·2	99	71·8
76	20·8	88	40·4	100	75·7
77	21·95	89	42·6		
78	23·1	90	44·8		

Ammoniumformiat. Wie schon früher erwähnt, tritt bei Erwärmung des sorgfältig getrockneten Ammoniumformiates in erster Linie Sublimation ein; da überdies die Destillation nach dem Schmelzen sehr stürmisch vor sich geht, wurden nur die Sublimationspunkte des Ammoniumformiates bestimmt, wobei den Versuchen bei einer Dampftemperatur von wenig über 100° eine Grenze gesetzt ist, da man bei sublimierenden Körpern, wie schon Krafft und Dyes[1] gelegentlich der Bestimmung von Sublimationspunkten bei niederen Drucken beobachtet haben, für richtige Thermometereinstellung das Bad stark überhitzen muss. Es sei hinzugefügt, dass die Sublimationspunkte etwas zu niedrig sind, da die Thermometerkugel sich mit dem Sublimat beschlägt.

Tabelle IV.

Sublimationspunkte des Ammoniumformiates.

	Temperatur	Temperatur des Bades	Druck in Millimetern		Temperatur	Temperatur des Bades	Druck in Millimetern
	in Graden Celsius				in Graden Celsius		
1	91	170	10·5	7	98	147	17
2	92	150	11·4	8	99	164	18
3	93	160	12	9	101·1	140	21·2
4	94	164	13	10	101·5	160	21·8
5	95·5	170	14·3	11	103	160	24·5
6	97·5	140	16·5				

Aus den vorstehenden, uncorrigierten Zahlen wurde Curve Fig. 4 construiert.

Dampfdichte-Bestimmungen.

Von den untersuchten Salzen zeigte das neutrale Formiat und das saure Acetat die größte Beständigkeit im Vacuum. Diese beiden Salze waren daher zu Dampfdichtebestimmungen nach einem Unterdruckverfahren heranzuziehen, und es wurden

[1] Berliner Berichte, XXVIII, 1895, *3*, 2588. Ursache ist die mangelhafte Berührung der zusammenbackenden Krystallmasse mit den Gefäßwänden, was sich durch ein unaufhörliches zitterndes Schweben des Kolbeninhaltes bemerkbar macht.



eine Reihe von Bestimmungen nach dem Verfahren von Bleier und Kohn[1] (mit dem Paraffinöl-Manometer) ausgeführt. Die Wahl dieses Verfahrens, das für leicht dissociierende Substanzen nicht geeignet ist, so exakt und bequem es im allgemeinen genannt zu werden verdient, ist auf den Umstand zurückzuführen, dass einige gelegentlich zur Orientierung angestellte Vorversuche mit ameisensaurem Ammon offenbar infolge Beobachtungsfehler gute Resultate gaben. Eine Reihe

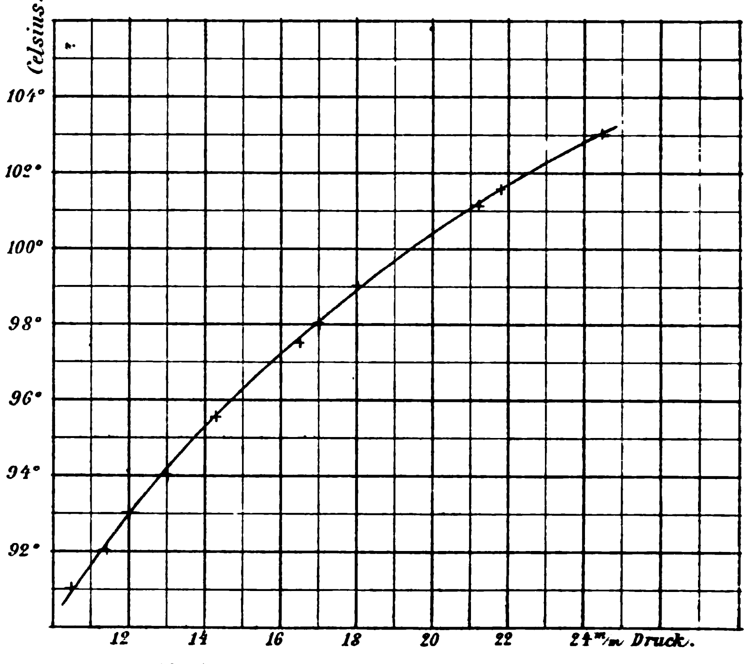


Fig. 4.

von sorgfältig ausgeführten Bestimmungen zeigte indes, dass beide genannten Salze unter den Bedingungen des Bleier-Kohn'schen Verfahrens im Gaszustande vollkommen dissociiert sind; die Vergasung erfolgte in den meisten Fällen rasch, und bei keinem Versuche konnte am Manometer auch nur annähernd eine intermediäre Einstellung — entsprechend dem Drucke der unzersetzt verdampften Substanz oder einer Dissociationsstufe — beobachtet werden.

[1] Monatshefte für Chemie, *20*, 909, 1899 (II. Mittheilung).

$$M = \frac{q}{p} \cdot c.$$

q = Gewicht der Substanz.
p = abgelesene Druckerhöhung.
c = Apparatsconstante für die Versuchstemperatur.

Saures essigsaures Ammon

(im Vacuum destilliert).

$$M = 137 \quad \frac{M}{3} = 45 \cdot 66.$$

	Heiz-flüssigkeit	Anfangs-druck in Milli-metern Hg	Substanz-menge in Grammen	Druck-erhöhung in Milli-metern Paraffinöl	Constante	Melekel-gewicht
1	Chloroform .	3·5	0·00343	47	610	44·5
2	Benzol	8	0·0088	133	801	53
3	»	11	0·00516	86·3	801	47·9
4	Wasser	25	0·00387	68	354	48·6

Ameisensaures Ammon

(aus Alkohol umkrystallisiert).

$$M = 63 \quad \frac{M}{2} = 31 \cdot 5.$$

	Heiz-flüssigkeit	Anfangs-druck in Milli-metern Hg	Substanz-menge in Grammen	Druck-erhöhung in Milli-metern Paraffinöl	Constante	Molekel-gewicht
1	Wasser	4	0·00403	100	854	34·41
2[1]	»	5	0·00319	78·5	854	34·7
3	»	5	0·00297	76	854	33·37

So unzweifelhaft normale Werte als Ergebnis der Dampfdichtebestimmung die unzersetzte Vergasbarkeit der untersuchten Salze im Vacuum dargethan hätten, so wenig können die vorstehenden Resultate in entgegengesetzter Richtung als beweisend betrachtet werden.

[1] In Ammoniakatmosphäre ausgeführt.

Wie bekannt ist und namentlich aus den Versuchen Baker's[1] erhellt, der im Jahre 1894 nachwies, dass absolut trockenes Ammoniakgas mit absolut trockenem Chlorwasserstoff sich nicht vereinige und dass absolut trockener Salmiak bei bei 360° undissociiert verdampfe (Dampfdichte 26·3 bis 29·5), ist der Ausschluss jeder Spur Feuchtigkeit ein wesentliches Bedingnis für die unzersetzte Vergasung leicht dissociierbarer Körper. Dieser Bedingung kann durch lang andauerndes Erwärmen unter gleichzeitiger Evacuierung bei entsprechenden Vorkehrungen (Destillation, beziehungsweise Sublimation im Vacuum) in vollkommener Weise entsprochen werden, da die untersuchten Stoffe höher sieden als Wasser, während Dampfdichtebestimmungen in einem geschlossenen, wenn auch evacuierten System diesbezüglich auf große Schwierigkeiten stoßen. Die fraglichen Salze sind ungemein hygroskopisch, konnten nicht absolut trocken in die Birne eingebracht und auch in dieser nicht entsprechend getrocknet werden. Wie wesentlich aber der Einfluss der geringsten Menge Feuchtigkeit ist, geht daraus hervor, dass Gutmann,[2] der im Jahre 1898 die Versuche Baker's in sorgfältigster Weise wiederholte, die Resultate Baker's nicht erhalten konnte und zu dem Ergebnisse kam, dass die vollkommenste Trockenheit der Gase ihre Vereinigung nicht verhindern kann, wenn sie auch einen gewissen Einfluss auf den Gang der Reaction ausübt, indem der Verlauf der Reaction langsamer und weniger energisch wird und dass Salmiak sich bei der Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer im Anthrachinondampfe vollständig zersetze (Dampfdichte 13·6 bis 16·4).

Baker wiederholte seine Versuche auf die Einwände Gutmann's hin[3] und wies neuerdings nach, dass durch Phosphorpentoxyd getrocknetes Ammoniak- und Salzsäuregas sich nicht vereinigen und die Dampfdichte des Salmiaks (nach V. Meyer und Dumas [Dampfdichte 28·8]) normal sei. Es trete bei 300° keine Dissociation ein, und die negativen Resultate

---

[1] Journ. chem. soc., 1894, 611.

[2] Annalen der Chemie, *299*, 267 (daselbst Literaturübersicht).

[3] Journ. chem. soc. (1898), *73*, 422 bis 426.

Gutmann's seien darauf zurückzuführen, dass bei der Versuchsanordnung dieses Autors die Feuchtigkeit nicht absolut ausgeschlossen war, auch dürfte Gutmann's Phosphorpentoxyd nicht rein gewesen sein, vielmehr Metaphosphorsäure enthalten haben.

Es ist daher sehr wohl möglich, dass die von mir untersuchten Salze, wenngleich dieselben in der Birne des Bleier-Kohn'schen Apparates vollkommen dissociierten, unter den beschriebenen Bedingungen im Vacuum ohne Dissociation oder doch unter nur spurenweiser Dissociation flüchtig sind. Da die Effusionsgeschwindigkeit mit zunehmender Dichte abnimmt und daher bei der Effusion eines im Dissociationszustande befindlichen Gasgemisches eine theilweise Trennung der Dissociationsproducte eintritt, wäre auch bei der Destillation (Sublimation) im Vacuum im Falle der intermediären Dissociation eine theilweise Entmischung der Ammoniak- und Säuredämpfe vorauszusehen.

Diese Erscheinung machte sich thatsächlich, ganz abgesehen von jenen Fällen, in denen das Destillat ammoniakärmer war als das Ausgangsproduct (neutrales essigsaures Ammon) oder freie Fettsäure enthielt (als Beispiel: buttersaures Ammon) auch bei der Destillation anscheinend unzersetzt destillierender Salze, wenn dieselben nicht auf das peinlichste getrocknet waren, ebenso fast regelmäßig am Beginne der Destillation und bei plötzlicher Steigerung des Druckes im System durch spontane Verschlechterung des Vacuums geltend, während die im geregelten Gange befindlichen Sublimationen und Destillationen sich stets unter vollkommener Constanz des Druckes vollzogen. Bei den beschriebenen dynamischen Dampfspannkraftmessungen des sauren essigsauren Ammons und Sublimationen des Ammoniumformiates wurden die destillierenden, beziehungsweise sublimierenden Substanzen stundenlang im evacuierten, von der Luftpumpe völlig abgeschlossenen Systeme beobachtet, ohne dass sich Druckschwankungen zeigten.

Immerhin ist der exacte Nachweis durch Dampfdichtebestimmungen noch zu erbringen; ich werde, wenn sich Gelegenheit hiezu bietet, Versuche in dieser Richtung nach

der Methode von A. W. Hofmann und — was das saure Ammoniumacetat betrifft — auch nach dem Luftverdrängungsverfahren von V. Meyer unternehmen.

Eine Folgerung, das saure Ammoniumacetat, beziehungsweise die sauren fettsauren Salze überhaupt betreffend, dürfte sich jedoch schon aus den vorliegenden Versuchen ergeben, nämlich dass diese Verbindungen nicht als Verbindungen von Molecülen, sondern als einheitliche Molecüle anzusehen sind.

Schon Bineau hat auf den Zusammenhang zwischen der Bildung von sauren Acetaten und der abnormen Dampfdichte der Essigsäure hingewiesen.[1] Auch Lescoeur schließt aus seinen umfangreichen Versuchen über die sauren Alkaliacetate,[2] dass diese Verbindungen sich von einer polymeren Bi- und Triessigsäure [3] herleiten.

Man vergleiche nun das Verhalten der sauren Nitrate, die in der Wärme unter Entwickelung von Salpetersäuredämpfen dissociieren, während das neutrale Nitrat im Vacuum unzersetzt flüchtig ist, mit dem des sauren essigsauren Ammons. Dieses Salz ist nicht nur völlig unverändert destillierbar, es ist vielmehr viel beständiger als das neutrale Salz, das durch Ammoniakabspaltung, gleichwie das Ammoniumsulfat, in das saure Salz übergeht. Es ist dies eine »Reaction, die den normalen Ammoniaksalzen aller mehrbasischen Säuren eigen ist«.[4] Man kann daher das saure essigsaure Ammon sicherlich nicht in gleicher Weise wie Salze vom Typus der sauren Nitrate als »additionelle« Verbindung bezeichnen.

---

1 Annales de chim. et de phys., (3), XVIII, 226.

2 Annales de chim. et de phys., (6), XXVIII, 237.

3 Es sei erwähnt, dass I. I. van Laar in neuerer Zeit durch Berechnungen auf Grund der Untersuchungen von Ramsay und Shields über die moleculare Oberflächenspannung zu dem Schlusse kam, dass die »Association« bei den Fettsäuren nicht als physische, unregelmäßige Zusammenlagerung von einfachen Molecülen zu betrachten sei, dass man es vielmehr hier mit chemischen Verbindungen zu thun habe. Bei der Essigsäure scheinen bei niedrigen Temperaturen dreifache Molekelcomplexe vorzuliegen, wobei eine stufenweise Dissociation nicht ausgeschlossen sei (Zeitschrift für physikalische Chemie, *31*, 1).

4 Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie, S. 514.

Will man dieses Verhältnis durch die Constitutionsformel des Salzes zum Ausdrucke bringen, so kann man dasselbe entweder, einer Anregung V. Meyer's[1] folgend, einfach von einer Diessigsäure ableiten (I):

```
    CH3—C—ONH4              CH3—C—ONH4
        / \                     / \
I.     O   O            II.    O   O
        \ /                     \ /
    CH3—C—OH                CH3—C—OH
```

Man könnte jedoch auch, Thiele's Hypothese von den Partialvalenzen heranziehend, annehmen, dass in diesen Salzen (wie auch in den polymeren einbasischen Säuren selbst) Verbindungen vorliegen, in welchen der Zusammenhang der Atome nur durch die Partialvalenzen aufrecht erhalten wird (II).[2]

[1] V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, I, 321.

[2] Annalen der Chemie, *306*, 92: »Diese Verbindungen müssten sich verhalten wie gesättigte, müssten aber leicht wieder in ungesättigte Molecüle zerfallen.«

Zur Kenntnis des Lariciresinols

von

Hugo Hermann.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1902.)

Es wurde bereits in einer früheren Abhandlung[1] mitgetheilt, dass das aus dem Überwallungsharz der Lärche dargestellte Lariciresinol $C_{17}H_{16}O_4(OCH_3)_2$ vier freie Hydroxylgruppen enthält, von denen zwei phenolischen, zwei alkoholischen Charakter besitzen. So lässt sich aus genannter Substanz ein Tetraacetylariciresinol $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3CO)_4$ gewinnen.

Um einen weiteren Beweis für diese Thatsache zu erbringen, wurde versucht, die im Diäthyllariciresinol

$$C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2(OH)_2$$

vorhandenen zwei freien Hydroxylwasserstoffe durch Acetylgruppen zu ersetzen, wobei zu bemerken kommt, dass genannter Äther in Alkali vollständig unlöslich ist.

Zur Aufhellung der Constitution des Lariciresinols, das in zwei isomeren Modificationen existiert,[2] war es weiter von Interesse, die Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf diesen Körper zu studieren, und habe ich entsprechend dem E. Fischer-schen Esterificierungsverfahren[3] zunächst mit 3% methyl- und äthylalkoholischer Salzsäure gearbeitet.

---

[1] Bamberger und Landsiedl, Monatshefte für Chemie, XX (1899), 658.

[2] Bamberger und Landsiedl, ebenda, XX (1899), 755.

[3] E. Fischer, Ber., XXVIII (1895), 3252.

Bei sechsstündiger Einwirkung erhielt ich aus dem niedrig schmelzenden Lariciresinol in beiden Fällen, aus dem höher schmelzenden Isomeren jedoch nur mit äthylalkoholischer Salzsäure einen inneren Äther des Resinols, das Anhydrolariciresinol. Außer diesem Körper enthielt das Reactionsproduct nur das niedrig schmelzende Isomere, gleichgiltig, von welchem ausgegangen worden war. Auch bei jenem Versuch, welcher keine isolierbaren Mengen des Anhydroproductes lieferte, war nur Lariciresinol vom Schmelzpunkt 104° nachzuweisen.

Es scheint also, dass der Bildung des Anhydroproductes aus dem höher schmelzenden Isomeren die Umwandlung in das niedrig schmelzende vorangeht.

Das Anhydroproduct wurde methyliert und acetyliert. Es entstanden so ein Dimethyläther und ein Diacetylproduct. Der erstere war nicht acetylierbar, woraus folgt, dass von den ursprünglich vorhandenen vier freien Hydroxylgruppen des Lariciresinols nur zwei übrig geblieben waren, dass also thatsächlich ein innerer Äther vorlag.

Nachdem das Anhydroproduct in Kalilauge löslich ist, war von vorneherein auf den Wasseraustritt aus den alkoholischen Hydroxylgruppen zu schließen. Diese Folgerung wurde bestätigt durch Überführung des in Kalilauge unlöslichen Lariciresinoldimethyläthers[1] in Anhydrolariciresinoldimethyläther mittels alkoholischer Salzsäure.

Einer früheren Beobachtung Bamberger's folgend, nach welcher sich das Lariciresinol in rauchender Jodwasserstoffsäure löst, habe ich hierauf die Einwirkung concentrierter wässeriger Chlor- und Jodwasserstoffsäure auf genannten Körper studiert.

Es ergab sich hiebei, dass das höher schmelzende Isomere sich bei weitem leichter löst als das niedrig schmelzende. Aus der Solution erhält man jedoch als einziges Reactionsproduct stets Lariciresinol, Schmelzpunkt 104 bis 108°.

[1] Bamberger und Landsiedl, Monatshefte für Chemie, XX (1899), 760.



Die Erscheinungen bei der Lösung machen es wahrscheinlich, dass sich zunächst ein Halogenwasserstoffadditionsproduct bildet, das jedoch beim Versuch, es zu isolieren, sofort in das niedrig schmelzende Isomere übergeht.

Nachdem durch Halogenwasserstoffsäuren der Übergang des einen Isomeren in das andere so leicht bewirkt wird, halte ich für wahrscheinlich, dass das aus beiden, durch Acetylchlorid entstehende Tetraacetylproduct dem niedrig schmelzenden zugehört, da anzunehmen ist, dass der auftretende Chlorwasserstoff das Lariciresinol umlagert.

Anschließend an diese Versuche habe ich die Nitrierung des Lariciresinols studiert und hiebei das bereits bekannte Dinitroguajacol erhalten[1] und es erscheint somit im Lariciresinol ebenso wie im Pinoresinol der Guajacolkern nachgewiesen.

Diacetyldiäthyllariciresinol.

Zur Gewinnung dieses Derivates wurde der Lariciresinoldiäthyläther mit Essigsäureanhydrid längere Zeit gekocht, das Reactionsproduct in Wasser gegossen und der ausgeschiedene feste Körper aus Alkohol umkrystallisiert. Er bildet weiße Nadeln, die bei 113° schmelzen und in Kalilauge vollständig unlöslich sind. Bei der Verseifung mit alkoholischer Lauge wurde der Alkyläther vom Schmelzpunkt 169° zurückgewonnen.

Die Analyse des bei 90° getrockneten Acetylproductes ergab nachstehende Resultate:

I. 0·3450 *g* Substanz gaben 0·8319 *g* Kohlensäure und 0·2179 *g* Wasser.

II. 0·2560 *g* Substanz gaben 0·6350 *g* Kohlensäure und 0·1535 *g* Wasser.

[1] Herzig, Monatshefte für Chemie, III (1882), 822 und 825. Bamberger und Landsiedl, Monatshefte für Chemie, XVIII (1897), 488.

III. 0·4130 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·7685 *g* Jodsilber.
IV. 0·2955 g Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 8·5 cm^3 Natronlauge vom Titer 0·047520 zur Neutralisation brauchte.[1]

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2(OCH_3CO)_2$
	I	II	III	IV	
C	65·80	66·74	—	—	66·66
H	7·01	7·35	—	—	7·00
$CH_3+C_2H_5$	—	—	17·42	—	18·10
C_2H_3O	—	—	—	17·3	17·69

Methylierung des Lariciresinols mit Dimethylsulfat.

Lariciresinol wurde in Kalilauge gelöst, mit Dimethylsulfat geschüttelt, und wurden auf diese Weise aus den beiden Isomeren die bereits bekannten Lariciresinoldimethyläther erhalten.[2]

Zu erwähnen wäre, dass die hiebei aus Lariciresinol, Schmelzpunkt 169°, entstehende butterartige Masse nach monatelangem Stehen erstarrt und dann nach mehrfachem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 167° zeigt. Es geht also der Dimethyläther des höher schmelzenden in den des niedriger schmelzenden Isomeren über.

Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf das Lariciresinol.

Die Vorversuche wurden in gleicher Weise durchgeführt, so dass sie unter einem besprochen werden mögen.

3 *g* Lariciresinol wurden mit 24 cm^3 3% methyl-, beziehungsweise äthyalkoholischer Salzsäure durch 6 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt.

---

1 Die Acetylgruppenbestimmung wurde nach der Methode von Wenzel vorgenommen.

2 Bamberger und Landsiedl, Monatshefte für Chemie, XX (1899), 656 und 760.

Nach 1 bis 2 Tagen hatte sich eine krystallinische Abscheidung gebildet, die abgesaugt, mit wenig warmen Alkohol ausgelaugt und endlich aus demselben Lösungsmittel umkrystallysiert wurde.

Der so gewonnene Körper schmilzt bei 207°. Er ist in heißem Alkohol ziemlich, in kaltem nur schwer löslich und scheidet sich aus der heiß gesättigten Lösung hauptsächlich am Boden in Form körnig krystallinischer Krusten ab.

Die Analyse der Substanz ergab nachstehende Resultate:

I. 0·1874 *g* Substanz gaben 0·4798 *g* Kohlensäure und 0·1064 *g* Wasser.

II. 0·2023 *g* Substanz gaben 0·5156 *g* Kohlensäure und 0·1122 *g* Wasser.

III. 0·2547 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3342 *g* Jodsilber.

IV. 0·2616 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3471 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen.

	Gefunden				Berechnet für $C_{17}H_{14}O_3(OCH_3)_2$
	I	II	III	IV	
C........	69·79	69·51	—	—	69·51
H........	6·30	6·16	—	—	6·09
CH_3......	—	—	8·38	8·48	9·15

Diese Analysenresultate berechtigen, für das in Frage stehende Product die Formel $C_{17}H_{14}O_3(OCH_3)_2$ anzunehmen, und stellt dasselbe somit ein Anhydrolariciresinol dar.

Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man am besten so, dass man Lariciresinol vom Schmelzpunkt 104° mit der sechs- bis siebenfachen Menge circa 20% äthylalkoholischer Salzsäure durch vier Stunden am Rückflusskühler kocht. Nach 24stündigem Stehen wird das ausgeschiedene Anhydrolariciresinol abfiltriert.

Nachdem das so erhaltene Product häufig Spuren einer in Kalilauge unlöslichen Verunreinigung enthält, löst man es

vortheilhaft in diesem Solvens unter Erwärmen auf, filtriert, fällt mit Salzsäure und krystallisiert aus Alkohol um. Die Ausbeute beträgt 78% vom Gewicht des angewandten Resinols.

Zur Ermittelung der Zahl der freien Hydroxylgruppen, wurde versucht, ein Acetylproduct und einen Methyläther des Anhydrolariciresinols zu gewinnen.

Diacetylanhydrolariciresinol.

2 *g* Anhydrolariciresinol wurden durch 15 Minuten mit 15 *g* Essigsäureanhydrid unter Zugabe von etwas Natriumacetat gekocht und hierauf die Reactionsmasse in Wasser gegossen. Der ausgeschiedene Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

Das Diacetylanhydrolariciresinol bildet seidenglänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 140° und ist in Kalilauge unlöslich.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

I. 0·2677 *g* Substanz gaben 0·6565 *g* Kohlensäure und 0·1399 *g* Wasser.

II. 0·2516 *g* Substanz gaben 0·6155 *g* Kohlensäure und 0·1354 *g* Wasser.

III. 0·2722 *g* Substanz gaben 0·6693 *g* Kohlensäure und 0·1458 *g* Wasser.

IV. 0·2784 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3020 *g* Jodsilber.

V. 0·2648 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·2876 *g* Jodsilber.

VI. 0·2270 *g* Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 10·6 cm^3 Kalilauge vom Titer 0·004157 *g* Acetyl zur Neutralisation brauchte.

VII. 0·3872 *g* Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 17·68 cm^3 Kalilauge vom Titer 0·004157 *g* Acetyl zur Neutralisation verbrauchte.

VIII. 0·5472 *g* Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 25·88 cm^3 Kalilauge vom Titer 0·004157 *g* Acetyl zur Neutralisation brauchte.

In 100 Theilen:

	Gefunden							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C	66·98	66·79	67·04	—	—	—	—	—
H	5·81	5·98	5·95	—	—	—	—	—
CH_3	—	—	—	6·93	6·93	—	—	—
C_2H_3O	—	—	—	—	—	19·42	19·00	19·67

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{17}H_{12}O(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_2$
C	66·93	66·99
H	5·91	5·83
CH_3	6·93	7·28
C_2H_3O	19·36	20·87

Dimethylanhydrolariciresinol.

Anhydrolariciresinol wurde in Kalilauge gelöst und mit Dimethylsulfat geschüttelt. Der ausgeschiedene Äther wurde abgesaugt und mehrmals aus Weingeist und hierauf aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Er bildet spießige Krystalle vom Schmelzpunkt 148·5°.

Die Analyse lieferte nachstehende Resultate:

I. 0·2360 *g* Substanz gaben 0·6045 *g* Kohlensäure und 0·1465 *g* Wasser.

II. 0·2205 *g* Substanz gaben 0·5672 *g* Kohlensäure und 0·1367 *g* Wasser.

III. 0·2094 *g* Substanz gaben 0·5376 *g* Kohlensäure und 0·1298 *g* Wasser.

IV. 0·3320 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·8145 *g* Jodsilber.

V. 0·2406 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·6002 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_{17}H_{12}O(OCH_3)_4$
	I	II	III	IV	V	
C	69·86	70·15	70·02	—	—	70·79
H	6·90	6·89	6·89	—	—	6·74
CH_3	—	—	—	15·66	15·92	16·85

Denselben Körper erhält man aus Lariciresinoldimethyläther, Schmelzpunkt 167°, durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure.

Einwirkung concentrierter wässeriger Halogenwasserstoffsäuren auf Lariciresinol.

Lariciresinol vom Schmelzpunkt 169° wurde in kalte rauchende Jodwasserstoffsäure portionenweise eingetragen. Die ersten Partien zerfließen förmlich in der Säure, die späteren lösen sich langsamer auf. Dabei wird die Flüssigkeit dickflüssig und gelatinös. Fährt man mit dem Eintragen fort, so trübt sich die Flüssigkeit und erstarrt endlich vollkommen. Der entstandene Körper ist Lariciresinol vom Schmelzpunkt 104 bis 106°.

Auch das niedrig schmelzende Isomere löst sich in rauchender Jodwasserstoffsäure, obgleich schwieriger und in geringerer Menge.

Beim Eintragen des Resinols in kalte rauchende Salzsäure treten dieselben Erscheinungen zutage.

Ich habe mich vergeblich bemüht, ein etwa intermediär auftretendes Halogenwasserstoffadditionsproduct zu isolieren.

Bei den oben angeführten Versuchen war ein kreosotartiger Geruch zu beobachten.

Ich habe deshalb versucht, durch Einwirkung von concentrierter Salzäure in der Wärme eine Spaltung des Lariciresinols zu erzielen, und habe dasselbe (Isomeres, Schmelzpunkt 104°) mit concentrierter Salzsäure durch 2, bei anderen Versuchen durch $^1/_2$, beziehungsweise 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht und hierauf im Dampfstrom destilliert. Aus dem Destillat konnte durch Extraction mit Äther eine kleine Menge einer intensiv nach Guajacol riechenden Flüssigkeit erhalten werden, die auch mit Eisenchlorid die Farbenreactionen dieses Körpers gab.

Aus dem Destillationsrückstand wurde durch Auskochen mit Wasser unter Zugabe von etwas Alkohol Anhydrolariciresinol isoliert.

Nitrierung des Lariciresinols.

Concentrierte Salpetersäure verbrennt das Lariciresinol, selbst wenn die Reaction bei —15° geführt wird.

Es wurde deshalb dieser Körper unter Kühlung in eine Mischung von drei Theilen Eisessig und ein Theil Salpeter-

säure (Dichte = 1·41) eingetragen, bei welcher Operation sich das Resinol anfangs in der Säure ohne merkliche Gasentwickelung auflöst Später erstarrt die Masse. Nach dem Absaugen krystallisiert man aus Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt ist, um und erhält so ein in sehr schönen gelben Nadeln krystallisierendes Product vom Schmelzpunkt 122°, welches identisch mit dem zuerst von Herzig dargestellten, später auch von Bamberger und Landsiedl aus Pinoresinol erhaltenen Dinitroguajacol ist.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

I. 0·5000 *g* Substanz gaben 0·7219 *g* Kohlensäure und 0·1361 *g* Wasser.

II. 0·2014 *g* Substanz gaben 24 *cm*³ Stickstoff bei 19° und 746 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_6O_2(NO_2)_2$
	I	II	
C	39·38	—	39·25
H	3·02	—	2·80
N	—	13·41	13·09

Über die im Filtrate vom Nitroproduct enthaltenen Körper wird in einer späteren Abhandlung mitgetheilt werden.

Diese Arbeit hat kurz zusammengefasst nachfolgende Resultate ergeben:

Aus Diäthyllariciresinol lässt sich durch Acetylierung ein Diacetyldiäthyllariciresinol $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2(OC_2H_3O)_2$ gewinnen.

Lariciresinol (Schmelzpunkt 104°) gibt bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure in der Wärme ein Anhydroproduct, das die Formel $C_{17}H_{12}O(OCH_3)_2(OH)_2$ besitzt und von dem das Diacetylproduct $C_{17}H_{12}O(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_2$ und der Dimethyläther $C_{17}H_{12}O(OCH_3)_4$ hergestellt wurden.

Bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Lariciresinol werden sehr leicht zersetzliche Additionsproducte gebildet.

Lariciresinol gibt mit durch Eisessig verdünnter Salpetersäure ein Nitroproduct, das Dinitroguajacol

$$C_6H_2(OH)(OCH_3)(NO_2)_2.$$

Herrn Prof. M. Bamberger sage ich für seine freundliche Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit meinen aufrichtigsten Dank.

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

IX. Abhandlung:

Über die Veresterung von Sulfosäuren und Sulfocarbonsäuren

von

Rud. Wegscheider und **Margarethe Furcht.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1902.)

Den Einfluss, den die Constitution auf die Entstehung isomerer Estersäuren bei unsymmetrischen Dicarbonsäuren ausübt, hat der eine von uns in Regeln zusammengefasst.[1]

Die untersuchten Methoden zur Darstellung von Estersäuren ließen sich in zwei Gruppen trennen. Bei der einen Gruppe (Bildung von Estersäuren aus sauren Salzen mit Alkyljodiden und aus Säureanhydriden mit Alkoholen) erwies sich die Stärke der Säuren im Sinne der elektrolytischen Dissociierbarkeit als bestimmend für den Reactionsverlauf; das stärkere Carboxyl wurde leichter verestert. Bei einer anderen Gruppe von Methoden zur Darstellung von Estersäuren (Einwirkung von Alkoholen auf die freien Säuren bei Gegenwart oder Abwesenheit von Mineralsäuren) wird dagegen der Reactionsverlauf nicht durch die Stärke der Carboxyle bestimmt, sondern es tritt ein hemmender Einfluss benachbarter Substituenten hervor, der gewöhnlich als »sterische Hinderung« bezeichnet wird.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 141 (1895); *18*, 630 (1897).

Auf die Sulfocarbonsäuren lassen sich diese Regeln nicht ohneweiters übertragen. Der Unterschied der beiden sauren Gruppen beruht z. B. in den Sulfobenzoesäuren auf der Verschiedenheit der sauren Gruppen selbst und nicht wie bei unsymmetrischen Dicarbonsäuren auf der verschiedenen Stellung der vorhandenen Substituenten; nur bei substituierten Sulfobenzoesäuren kann außerdem ein Einfluss der Substituenten auftreten. Sterische Hinderung durch andere Substituenten kommt daher bei den nicht substituierten Sulfobenzoesäuren überhaupt nicht in Betracht; nur eine gegenseitige Beeinflussung der beiden sauren Gruppen ist möglich. Es wird daher die specifische Natur der beiden sauren Gruppen für den Verlauf der Esterbildung in erster Linie maßgebend sein.

In der That zeigt die Sulfogruppe eine Reaction, die bei vielen Versuchen von entscheidendem Einfluss auf die Bildung oder vielmehr Nichtbildung der einen Estersäure ist. Krafft und Roos[1] haben gefunden, dass Benzolsulfosäureester mit Alkoholen etwa nach der Gleichung

$$C_6H_5SO_2OCH_3 + CH_3OH = C_6H_5SO_2OH + (CH_3)_2O$$

reagiert. Diese Ätherbildung kann bei allen jenen Versuchen, bei denen Alkohole, insbesondere in der Wärme, angewendet werden, auftreten und die Bildung der in der Sulfogruppe esterificierten Estersäure verhindern.

Um die Eigenschaften der Sulfogruppe bei der Esterificierung festzustellen, wurde eine Reihe von Versuchen[2] mit der Benzolsulfosäure unternommen. Es zeigte sich, dass durch Einwirkung von Methylalkohol auf die Säure in der Hitze sich unter keinen Umständen Ester bildet, dass er aber auch aus dem Natriumsalz und Jodmethyl bei Gegenwart von Methylalkohol nicht erhalten werden konnte. Dagegen gab die Einwirkung von Dimethylsulfat auf die Säure ein befriedigendes Resultat.

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., XXVI, 2823 (1893); siehe auch Kastle und Murrill, Amer. chem. Journ., XVII, 290 (1895).

[2] Die in dieser Abhandlung mitgetheilten Versuche wurden sämmtlich von Fräulein M. Furcht ausgeführt. Wegscheider.



I. Esterificierung der Benzolsulfosäure.

Der Benzolsulfosäuremethylester wurde in reinem Zustande erst von Krafft[1] aus Benzolsulfochlorid und Alkohol in der Kälte erhalten. Durch Einwirkung von Alkohol auf die freie Säure konnte er, wie folgende Versuche zeigen, nicht erhalten werden.

5 *g* Benzolsulfosäure wurden mit 50 *g* absolutem Methylalkohol acht Stunden lang gekocht, das Product in Wasser gegossen und ausgeäthert. Es zeigte sich keine Spur von Ester.

5 *g* Säure wurden in 50 *g* absolutem Methylalkohol gelöst, in der Kälte fünf Stunden lang Salzsäuregas eingeleitet, dann in Wasser gegossen und ausgeäthert. Es blieb ein ganz geringer, dunkel gefärbter Rückstand, der nicht näher untersucht werden konnte. Dasselbe Resultat wurde beim Einleiten von Salzsäuregas unter Erwärmen erhalten.

5 *g* Säure wurden mit 50 *g* absolutem Methylalkohol in zwei Einschmelzröhren auf 100 und 150° erhitzt. Es wurde kein Ester erhalten, dagegen zeigte sich beim Öffnen der Röhren ein außerordentlich starker Druck, der wohl von gebildetem Methyläther herrührte.

5 *g* benzolsulfosaures Natrium wurden mit 5 *g* Jodmethyl und 20 *g* absolutem Methylalkohol im Rohr bei 100° acht Stunden erhitzt, ohne dass Ester erhalten werden konnte.

Das Natriumsalz, das zu diesem Versuche nothwendig war, wurde nach der Gattermann'schen Methode erhalten und krystallisierte aus verdünnter Kochsalzlösung in sehr schönen, seidenglänzenden Nadeln. Herr Dr. K. Hlawatsch hatte die Güte, die optischen Eigenschaften dieser Substanz zu untersuchen und ebenso die im folgenden angeführten Krystallmessungen auszuführen. Die Beobachtungen am benzolsulfosauren Natron stehen mit den Resultaten von Weibull[2] im Einklang.

Dimethylsulfat hat sich auch bei Sulfosäuren als gutes Esterificationsmittel bewährt.[3] 5 *g* Säure wurden mit 25 *g*

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., XXV, 2256 (1892).

[2] Zeitschrift für Kryst., 15.

[3] S. Ullmann und Wenner, Ber. der Deutschen chem. Ges. XXXIII, 2477 [1900].



Dimethylsulfat vier Stunden am Wasserbade erhitzt, das Product in Wasser gegossen und ausgeäthert. Der Äther wurde abdestilliert und das zurückbleibende ölige Gemisch durch Destillation im Vacuum getrennt. Bei 90° und 20 *mm* Druck geht Dimethylsulfat über, während bei 154° reiner Ester destillierte. Da der von Krafft erhaltene Ester bei 150° und 15 *mm* Druck siedet, war das entstandene Product genügend identificiert. Die Ausbeute betrug 1·7 *g* reinen Benzolsulfosäureesters.

Um auch die Verseifungsgeschwindigkeit des Sulfosäureesters mit der der Carbonsäureester vergleichen zu können, wurde die Verseifungsconstante bei der Einwirkung von Alkalien und Säuren bestimmt. Verseifungsconstanten für Carbonsäureester durch Alkalien sind von Reicher,[1] Constanten für die Salzsäureverseifung von de Hemptinne[2] und Löwenherz[3] bestimmt worden.

Vor allem war die **Löslichkeit** des Benzolsulfosäuremethylesters in Wasser, die sehr gering ist, zu bestimmen. Das geschah auf folgende Weise:

In einer gut schließenden Flasche, die früher noch durch Wasserdampf von löslichen Alkalien befreit war, wurden 3 *g* Ester mit 500 cm^3 Wasser im Thermostaten bei 25° stehen gelassen. Nach gemessenen Zeitabschnitten wurden Portionen der trüben Lösung herausgenommen, durch ein trockenes Filter filtriert und davon je 50 cm^3 titriert. Die in der Kälte verbrauchte Menge $^1/_{10}$ normaler Kalilauge zeigt die Menge des durch das Wasser verseiften Esters, die beim Kochen verbrauchte Kalilauge die des in Wasser gelösten Esters an.

t	Cubikcentimeter Kalilauge		
Minuten	in der Kälte	in der Wärme	im ganzen
30	0·15	6·31	6·46
90	0·40	9·02	9·42
1410	6·95	9·08	16·03

---

[1] Lieb. Ann., *228,* 257 (1885).

[2] Zeitschr. für physik. Chemie, XIII, 561 (1894).

[3] Zeitschr. für physik. Chemie, XV, 389 (1894).

Es lösen sich also im Durchschnitt im Liter 3·12 *g* Benzolsulfosäuremethylester oder die bei 25° gesättigte Lösung ist $^1/_{55}$ normal.

Sehr bemerkenswert ist die stark **verseifende Wirkung des Wassers**, welche bei diesem Versuche zutage tritt. Würde man aus den Zahlen für $t = 90$ und $t = 1410$ die Verseifungsconstante unter der Annahme ableiten, dass die verseifende Wirkung proportional der Concentration der Wasserstoffionen ist, so würde man in den hier gewählten Einheiten 0·00024 erhalten. Diese Zahl ist zwanzigmal so groß als die in ähnlicher Weise aus einem Verseifungsversuch mit 0·112 normaler Salzsäure abgeleitete. Auch gegenüber der verseifenden Wirkung der Kalilauge ist die verseifende Wirkung des Wassers so groß, dass von einer Proportionalität zwischen Verseifungsgeschwindigkeit und Concentration der Hydroxylionen keine Rede sein kann.

Die Constante für die Geschwindigkeit der Verseifung durch Wasser ergibt sich, wenn man den Zustand zur Zeit $t = 90$ als Anfangszustand benützt, aus der Formel

$$\frac{dx}{dt} = KC,$$

wo C die wegen der Gegenwart überschüssigen, ungelösten Esters constante Esterconcentration bedeutet. Daraus folgt:

$$K = \frac{x}{Ct} \cdot$$

Aus den Versuchsdaten berechnet sich

$$K = 0 \cdot 000548.$$

Wir setzen im folgenden $K = 0 \cdot 0006$. Dieser Wert stellt die Verseifung durch Wasser ebenfalls annähernd dar,

	x
berechnet	6·63
gefunden	6·55

und entspricht besser den Ergebnissen der Verseifung durch Salzsäure.

Zur Bestimmung der **Verseifungsconstante in alkalischer Lösung** wurde folgendermaßen verfahren:

400 *cm*³ einer Lösung des Esters, die durch Stehen bei Zimmertemperatur und Abfiltrieren des Ungelösten bereitet worden war, wurden mit 100 *cm*³ $^1/_{10}$ normaler Kalilauge versetzt, in einer gut schließenden, mit Wasserdampf behandelten Flasche durchgeschüttelt und bei 25° im Thermostaten stehen gelassen. Vor dem Vermischen waren auch beide Flüssigkeiten auf diese Temperatur gebracht worden. Die Titrationen wurden in folgender Weise ausgeführt:

50 *cm*³ der Lösung wurden in einen bereit gehaltenen Kolben mit einer gemessenen Menge $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure pipettiert. Die Schwefelsäuremenge war so gewählt, dass ein Überschuss von 4 bis 10 *cm*³ Schwefelsäure blieb. Da die Verseifung durch Säuren viel langsamer verläuft als die durch Alkalien, konnte man annehmen, dass durch das Einfließen der Lösung in die Schwefelsäure die Reaction unterbrochen wurde. Als Zeit des Versuches wurde daher das Mittel zwischen dem Beginn und dem Ende des Einfließens in die Schwefelsäure angenommen. Dann wurde die Schwefelsäure mit $^1/_{10}$ normaler Kalilauge zurücktitriert. Die erste Titration wurde 14 Minuten nach dem Vermischen vorgenommen und als Ausgangspunkt der Zählung benützt. Sie ergab, dass 0·67 *cm*³ $^1/_{10}$ normaler Kalilauge für 50 *cm*³ Lösung bereits durch Verseifung verbraucht waren. Die letzte Titration, die erst nach Ablauf der Reaction und unter Erwärmen vorgenommen wurde, gab zugleich die Concentration des vorhanden gewesenen Esters in Cubikcentimetern $^1/_{10}$ normaler Kalilauge an. Es waren für 50 *cm*³ Lösung 5·52 *cm*³ $^1/_{10}$ normaler Kalilauge durch den Ester verbraucht worden. Da der Verbrauch zu Beginn des Versuches 0·67 *cm*³ betragen hatte, war zur Zeit Null in der Lösung eine Estermenge vorhanden, welche 4·85 *cm*³ $^1/_{10}$ normaler Kalilauge für 50 *cm*³ Lösung entspricht. Als Zeiteinheit wurde die Minute gewählt. Als Indicator diente Phenolphtalein. Die Concentrationen des Esters und der Kalilauge sind in der Tabelle in Cubikcentimetern $^1/_{10}$ normaler Kalilauge für 50 *cm*³ Lösung ausgedrückt.

Die Rechnung wurde auf zwei Arten geführt. Unter der Annahme, dass die Verseifungsgeschwindigkeit wie bei Carbon-

säureestern proportional der Concentration der Hydroxylionen gesetzt werden darf, gilt die Formel

$$K = \frac{2\cdot3026}{t(C_0 - C'_0)} \log \frac{C'_0 C}{C_0 C'},$$

die auch Reicher und de Hemptinne benützten, wobei

C'_0 = Anfangsconcentration des Esters = 4·85,
C_0 = Anfangsconcentration der Kalilauge = 9·33,
C und C' die jeweiligen Concentrationen

und x gefunden in der Tabelle die beim Versuch durch Verseifung verbrauchten Cubikcentimeter Kalilauge bedeuten.

Als Mittelwert von K ergibt sich nach dieser Formel 0·000175. Mit diesem Mittelwert wurden die unter $x_{1\,\text{ber.}}$ angeführten Werte ausgerechnet.

Die erwähnte Annahme ist aber trotz der guten Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werten kaum zulässig, solange es nicht gelingt, unter Beibehaltung dieser Annahme die verseifende Wirkung des reinen Wassers zu erklären. Wir haben daher auch nach der von Wegscheider[1] vorgeschlagenen Formel

$$\frac{dx}{dt} = (K_1 C_{H_2O} + K_2 C_{OH}) c_E$$

gerechnet, wo die C die Concentrationen des Wassers, der Hydroxylionen und des Esters bedeuten. Bei Anwendung der hier gebrauchten Bezeichnungen und unter Berücksichtigung der Constanz von C_{H_2O} geht sie über in

$$\frac{dx}{dt} = (K + K_2 C) C'.$$

In dieser Formel bedeutet $K = 0\cdot0006$ die Verseifungsconstante des Wassers.

K_2 wurde in der Weise geschätzt, dass die Versuche zunächst unter der Annahme $K_2 = 0$ berechnet wurden. Aus dem

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *41*, 54 (1902).

Gange der so erhaltenen Constanten ergab sich, dass $K_2 = 0 \cdot 0001$ zu setzen ist. Die Integration der Differentialgleichung gibt:

$$K_2\left(\frac{K}{K_2} + C_0 - C_0'\right)t = 2\cdot 3026 \log \frac{[K + K_2(C_0 - x)]\, C_0'}{(C_0' - x)(K + K_2 C_0)}.$$

Die aus dieser Gleichung berechneten Werte von x sind unter $x_{2\,\text{ber.}}$ angeführt.

Bei beiden Rechnungen wurde das Kali als vollständig dissociiert angenommen. Das ist unbedenklich, da die Lösung schon zur Zeit Null weniger als $^1/_{50}$ normal ist. Nach den Messungen von Kohlrausch ist der Dissociationsgrad für die $^1/_{50}$-Normallösung bei 18° 0·96; infolge dessen ist das mit fortschreitender Verseifung eintretende Steigen des Dissociationsgrades von geringem Einflusse.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse des Versuches:

t	C'	C	$x_{\text{gef.}}$	$x_{1\,\text{ber.}}$	$x_{2\,\text{ber.}}$
113·36	4·00	8·48	0·85	0·79	0·76
241·51	3·39	7·87	1·46	1·46	1·43
1315	1·13	5·61	3·72	3·83	3·94
1630	0·80	5·28	4·05	4·09	4·21
2743	0·27	4·75	4·58	4·56	4·66

Man sieht, dass beide Formeln gut stimmen; aber merkwürdigerweise ist die Übereinstimmung nach der ersten Formel besser als nach der zweiten.

Übrigens kann vielleicht die Übereinstimmung bei der zweiten Formel durch Abänderung der Constanten verbessert werden.

Ein Versuch über die **Verseifung des Benzolsulfosäureesters durch Salzsäure** wurde in folgender Weise ausgeführt:

Ungefähr 1·03 *g* Ester wurden in 500 *cm*³ einer etwas mehr als $^1/_{10}$ normalen Salzsäure, von der 50 *cm*³ 55·94 *cm*³ $^1/_{10}$ normaler Kalilauge brauchten, gelöst und im Thermostaten bei 25° stehen gelassen. Je 50 *cm*³ der Lösung wurden nach bestimmten Zeiträumen herauspipettiert und titriert. Dabei wurde das Mittel zwischen der Zeit zu Beginn und am Ende der Titration genommen. Leider war uns zur Zeit der Ausführung des

Versuches die Arbeit von Kastle, Murrill und Frazer[1] nicht bekannt, derzufolge die Verseifung von Sulfosäureestern durch Salzsäure theils unter Verbrauch von Wasser und Bildung von Alkohol, theils unter Verbrauch von Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Alkylchloriden verläuft. Da wir die Chlormethylbildung nicht gemessen haben, ist unser Versuch nicht hypothesenfrei deutbar. Aber jedenfalls misst die acidimetrische Titration die vom Wasser unter Alkoholbildung verseifte Estermenge, da die Chlormethylbildung den Titer nicht beeinflusst.

Die erste Titration wurde $4^1/_2$ Stunden nach der Mischung vorgenommen; die durch Wasser verseifte Estermenge entsprach bereits 0·89 cm^3 $^1/_{10}$ normaler Kalilauge. Dieser Zeitpunkt wurde als Nullpunkt der Zählung verwendet. Die Concentration des Esters zur Zeit Null kann nur geschätzt werden. Misst man wieder die Concentrationen in Cubikcentimetern $^1/_{10}$ normaler Kalilauge, die für 50 cm^3 Lösung erforderlich sind, so ergibt sich aus der Wägung des Esters die Concentration 6·0. Um hieraus die Concentration zur Zeit Null zu erhalten, ist sowohl die bereits durch Wasser verseifte Menge (0·89), als auch die durch die Salzsäure verseifte Menge abzuziehen. Letztere ist unbekannt. Aus den Versuchen von Kastle, Murrill und Frazer[2] ist aber zu schließen, dass bei Anwendung von $^1/_{10}$-Normalsäure die Chlormethylbildung nicht sehr erheblich ist. Man kann also die Concentration des Esters zur Zeit Null (A) schätzungsweise gleich 5·00 setzen.

Berechnet man die Versuche unter der Annahme einer der Concentration der Wasserstoffionen proportionalen Reactionsgeschwindigkeit (wobei auch die frei werdende Sulfosäure zu berücksichtigen ist), so erhält man mit der Zeit fallende Constanten. Das ist ohneweiters erklärlich, wenn man annimmt, dass die von Kastle, Murrill und Frazer in Acetonlösung beobachtete Chlormethylbildung auch in wässeriger Lösung eintritt.

Die Berechnung der Versuche erfolgte daher nach den von Wegscheider[3] vorgeschlagenen Formeln:

[1] Am. chem. Journ., *19*, 894 (1897).

[2] Ebendaselbst S. 896, Tabelle II.

[3] Zeitschr. für physik. Chemie, *41*, 55 (1902).

$$\frac{dx}{dt} = K_1 c_E c_{H_2O}$$

und

$$\frac{dy}{dt} = K_3 c_E c_S,$$

wo x sich auf die Verseifung durch Wasser, y auf die Verseifung durch Salzsäure bezieht; c_S ist die Concentration der Säure oder ihrer an der Reaction betheiligten Ionen. Bei unserem Versuche sind sowohl das Wasser, als auch die Salzsäure in großem Überschusse; ihre Menge kann daher als constant betrachtet werden. Man erhält daher die Differentialgleichungen

$$\frac{dx}{dt} = K(A-x-y)$$

wo $K = 0 \cdot 0006$, und

$$\frac{dy}{dt} = K'(A-x-y).$$

Für K' wurde durch Schätzung des Verhältnisses $\frac{x}{y}$ bei weit vorgeschrittener Verseifung der Wert 0·0002 gefunden; es ist aber nicht ausgeschlossen, dass durch eine Änderung dieses Wertes eine noch bessere Annäherung erzielt werden kann. Die Berechnung der x geschah in folgender Weise: Durch Addition der beiden Differentialgleichungen und nachfolgende Integration erhält man:

$$\log \frac{A}{A-x-y} = \frac{(K+K')t}{2 \cdot 3026}.$$

Hieraus kann man $x+y$ berechnen. Dividiert man ferner die erste Differentialgleichung durch die zweite und integriert dann, so erhält man:

$$x = \frac{K}{K'} y.$$

Man hat also zwei Gleichungen, in denen nur x und y unbekannt sind und die daher x zu berechnen gestatten.

Das Ergebnis des Versuches und seiner Berechnung ist in folgender Tabelle enthalten.

t (Minuten)	102	1092	1457	2571	2897	4013
x (gefunden)	0·12	2·32	2·57	3·03	3·21	3·48
x (berechnet)	0·29	2·19	2·58	3·27	3·38	3·60

Für y berechnet sich zur Zeit $t = 4013$ der Wert 1·2, für $A-x-y$ 0·2.

Wir haben in der Absicht, die ursprünglich gelöste Estermenge zu bestimmen, am Schlusse eine Titration mit Kalilauge in der Hitze vorgenommen. Wenn man annehmen darf, dass das gebildete Chlormethyl beim Kochen mit einem kleinen Überschusse von Kalilauge in sehr verdünnter Lösung vollständig unzersetzt entweicht, so gibt der Kaliverbrauch die Summe der Titer der ursprünglich vorhandenen Salzsäure, des durch Wasser verseiften und des unverseiften Esters. Es müssen daher $55·94+0·89+3·6+0·2 = 60·63$ cm^3 $^1/_{10}$-Normalkalilauge für 50 cm^3 Lösung verbraucht werden, während wir 60·83 cm^3 verbraucht haben.

Beobachtung und Berechnung stimmen also genügend überein. Angesichts der mangelhaften Ausführung des Versuches kann er aber nur zu einer rohen Kennzeichnung der Größenordnung der Geschwindigkeitsconstante dienen.

Man kann also die Verseifung des Benzolsulfosäureesters in wässeriger Lösung auch bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien durch die Gleichungen darstellen:

$$\frac{dx}{dt} = (K + K_2 c_{OH}) c_E$$

und

$$\frac{dy}{dt} = K_3 c_E c_S,$$

wo c_S, c_{OH}, c_S die Concentrationen des Esters, der Hydroxylionen und der eine Nebenreaction unter Bildung eines Methylesters hervorrufenden Substanz (Säuren und Salze, beziehungsweise deren Ionen) bedeuten. Die Werte $K = 0·0006$, $K_2 = 0·0001$, $K' = K_3 c_S = 0·0002$ (für die verwendete Salzsäure) gelten für

wässerige Lösung bei 25° und beziehen sich auf die Minute als Zeiteinheit. Als Concentrationseinheit für den Ester und die Hydroxylionen diente die einem Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normalkalilauge äquivalente Menge in 50 cm^3 Lösung oder die Concentration $^1/_{500}$ Gramm-Molecül im Liter. K (die Verseifungsconstante des Wassers) und $K_3 c_S$ sind von der Concentrationseinheit unabhängig, dagegen K_2 davon abhängig. Wählt man Gramm-Molekeln im Liter als Concentrationseinheit, so wird $K_2 = 500 \times 0 \cdot 0001 = 0 \cdot 05$. c_S war in Gramm-Molekeln im Liter 0·112. Daher ist bei Wahl dieser Concentrationseinheit $K_3 = 0 \cdot 0018$.

Für einen **Vergleich der Verseifbarkeit der Sulfosäureester mit den Carbonsäureestern** sind diese Constanten nicht unmittelbar zu verwerten, da die Form der Geschwindigkeitsgleichungen verschieden ist. Man kann aber für diesen Vergleich die Factoren verwenden, mit denen die Esterconcentrationen bei gleicher Concentration der Säure oder des Alkali multipliciert werden müssen, um die Reactionsgeschwindigkeit zu geben.

Für den Benzolsulfosäuremethylester bei 25° haben diese Factoren bei Anwendung der Normallösung als Concentrationseinheit den Wert $0 \cdot 0006 + 0 \cdot 05\, C_{OH}$ bei der Alkaliverseifung, $0 \cdot 0006 + 0 \cdot 0018 c_S$ bei der Verseifung mit Salzsäure. Für Carbonsäureester haben die Factoren die Werte $K c_{OH}$ und $K' c_S$, wo K und K' die auf Normallösungen bezogenen Verseifungsconstanten sind. Im folgenden geben wir der Einfachheit halber für die Carbonsäureester bloß die Werte K und K', für den Benzolsulfosäuremethylester die damit vergleichbaren Werte

$$K = \frac{0 \cdot 0006 + 0 \cdot 05\, C_{OH}}{C_{OH}} \quad \text{und} \quad K' = \frac{0 \cdot 0006 + 0 \cdot 0018 c_S}{c_S}.$$

Bei der Durchführung des Vergleiches an der Hand der Zahlen von Reicher, de Hemptinne und Löwenherz ist Folgendes zu beachten. Die Constanten von Reicher beziehen sich ebenfalls auf die Einheiten Minute und Normallösung, aber auf andere Temperaturen. Einen Theil dieser Werte hat

de Hemptinne[1] auf die Temperatur 25° umgerechnet; dabei hat er vorausgesetzt, dass der Temperatureinfluss auf die Alkaliverseifung bei allen Estern derselbe ist wie beim Äthylacetat, an dem er von Reicher[2] bestimmt wurde. In derselben Weise würde sich aus der Verseifung des Benzoesäureäthylesters durch Natron bei 25° die Constante 1·6 berechnen, da Reicher[3] bei 14·4° 0·83 gefunden hat.

De Hemptinne hat bei 25° gearbeitet und seine Constanten bei den Versuchen auf fünf Minuten als Zeiteinheit und $^1/_{10}$-Normallösung als Concentrationseinheit bezogen; außerdem hat er mit Brigg'schen Logarithmen gerechnet. Seine Constanten sind daher behufs Übergang auf natürliche Logarithmen mit 2·3026, behufs Übergang auf die Minute als Zeiteinheit mit 0·2, behufs Übergang auf Normallösungen als Concentrationseinheit mit 10, im ganzen also mit 4·6052 zu multiplicieren. Für einen Theil seiner Werte hat er die Umrechnung selbst ausgeführt.[4]

Mit dem gleichen Factor 4·6052 sind die Constanten von Löwenherz zu multiplicieren, um sie auf Minuten und Normallösungen zu reducieren. Sie beziehen sich jedoch auf die Temperatur 40°. Nach Löwenherz ist die Verseifungsgeschwindigkeit durch Säure bei 40° 3·83mal so groß, als bei 25°. Um seine Constanten auf 25° zu reducieren, sind sie daher durch 3·83 zu dividieren. Im ganzen ist daher die Multiplication mit 1·202 nothwendig, um die Constanten von Löwenherz auf 25°, Minuten und Normallösungen umzurechnen.

Das verschiedene Verhalten der Sulfogruppe und der Carboxylgruppe bei der Verseifung ist aus folgender Zusammenstellung der auf Minuten und Normallösung bezogenen Constanten von Carbonsäureestern bei 25° (K und K') mit den früher erwähnten Werten von K und K' für Benzolsulfosäureester ersichtlich.

---

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, XIII, 566 (1894).

[2] Lieb. Ann., *232*, 107 (1886).

[3] Lieb. Ann., *228*, 285 (1885).

[4] Die umgerechneten Werte finden sich in der Tabelle auf S. 565 seiner Abhandlung.

Verseifung der Methylester durch Salzsäure.

Säure	K	Beobachter
Benzolsulfosäure:		
mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure	0·0078	Verfasser.
mit Normalsalzsäure	0·0024	»
Essigsäure	0·0066	de Hemptinne.
Propionsäure	0·0071	»
Buttersäure	0·0039	»
Monochloressigsäure	0·0044	Löwenherz.
Benzoesäure	0·00004	»

Verseifung von Estern durch Alkalien.

Ester	K	Beobachter	K des Methylesters (geschätzt)
Benzolsulfosäuremethylester:			
mit $^1/_{50}$normaler KHO	0·080	Verfasser	—
mit $^1/_{10}$normaler KHO	0·056	»	—
mit normaler KHO	0·051	»	—
Benzoesäureäthylester	1·6	Reicher	2·4
Essigsäuremethylester	9·66	»	—
Essigsäureäthylester	6·38	»	—
Buttersäureäthylester	3·39	«	5·1
Valeriansäureäthylester	1·2	»	1·8

Die alkalische Verseifung ist meist an Äthylestern untersucht worden. Eine Schätzung der Constanten für die Methylester ist auf folgender Grundlage möglich: Nach der Zusammenstellung von de Hemptinne ist das Verhältnis der Verseifungsconstanten von Methyl- und Äthylestern durch Salzsäure bei der Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure nahezu dasselbe (0·967, 0·974, 0·944).

Nimmt man an, dass auch bei der alkalischen Verseifung die Constanten für die Methyl- und Äthylester in einem von der Natur der Säure nahezu unabhängigen Verhältnis stehen, so ergeben sich auf Grund der Beobachtungen an den Essigestern für die Verseifung der Methylester durch Alkalien die oben als geschätzt angeführten Werte.

Der charakteristische Unterschied der Sulfogruppe und der Carboxylgruppe ergibt sich aus dem Vergleiche der Factoren für die Ester der Benzolsulfosäure und der Benzoesäure. Der Factor der Verseifung durch $^1/_{10}$-Normalsalzsäure ist für die Sulfosäure mehr als 100mal so groß als für die Carbonsäure; dagegen ist für die Verseifung durch $^1/_{10}$-Normalalkali der Factor des Benzoesäureesters rund 30mal so groß als der des Sulfosäureesters. Das Verhältnis der Factoren der alkalischen und sauren Verseifung ist für die Methylester der Essigsäure rund 1500, der Buttersäure 1300, der Benzoesäure 60000, dagegen bei der Benzolsulfosäure unter Anwendung von $^1/_{10}$-Normallösungen 7. Durch Alkalien wird der Sulfosäureester viel langsamer verseift als die Carbonsäureester. Hiemit steht vielleicht die kurz mitgetheilte Beobachtung von Hinsberg[1] im Zusammenhange, dass sich Benzolsulfosäureester sogar bei Siedetemperatur aus dem Chlorid mit Alkohol in Gegenwart von Kali bildet. Dagegen ist der Benzolsulfosäureester durch Säuren verhältnismäßig leicht verseifbar. Die Factoren haben dieselbe Größenordnung wie bei den niederen Fettsäuren, während der Benzoesäureester eine sehr viel kleinere Constante hat.

Die Unbeständigkeit der Sulfosäureester gegen Wasser drückt sich darin aus, dass die Constante der Verseifung des Benzolsulfosäureesters durch Wasser 15mal größer ist, als die Verseifungsconstante des Benzoesäureesters durch Salzsäure.

Da die Esterbildung in der Sulfogruppe nun hinreichend studiert war, konnten wir zu der eigentlichen Aufgabe, zur Esterificierung der Sulfobenzoesäuren schreiten.

Es gelang, die beiden isomeren Estersäuren darzustellen. Der Unterschied zwischen meta- und para-Stellung der beiden Säuregruppen war von keinem bemerkbaren Einfluss auf die Esterbildung.

Zuerst wurde die *m*-Sulfobenzoesäure bearbeitet, deren Darstellung die einfachste ist.

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., XXIII, 2963 (1890).

II. *m*-Sulfobenzoesäure.

Limpricht und v. Uslar[1] geben an, den Mono- und Diäthylester dieser Säure gefunden zu haben. Den Monoäthylester haben sie in Form seiner Salze analysiert. Die freie Estersäure haben sie wohl nicht in reinem Zustande in Händen gehabt. Den Neutralester wollen sie aus dem Chlorid der Sulfobenzoesäure mit Alkohol erhalten haben; sie geben an, dass er in Wasser in jedem Verhältnis löslich sei; nach unseren Beobachtungen über die Methylester kann kaum daran gezweifelt werden, dass der Neutralester von Limpricht und v. Uslar ebenfalls Estersäure war. Denn der neutrale Methylester ist, wie zu erwarten, in Wasser fast unlöslich; das Gleiche wird also wohl auch für den Äthylester gelten. Auch die Darstellungsweise ihres sogenannten Diäthylesters spricht für das Vorliegen der Estersäure. Wir haben nachgewiesen, dass aus dem Dichlorid mit Methylalkohol nur Chlorestersäure und eventuell freie Estersäure entsteht, aber kein Neutralester bei dem angewendeten Verfahren isoliert werden kann. Dann haben sie durch Einwirkung von Ammoniak auf diesen Diäthylester, den sie nicht analysiert haben, das Ammoniumsalz der Estersäure erhalten, das selbstverständlich auch aus freier Estersäure entstehen muss.

Wir haben durch eine Reihe von Versuchen die beiden isomeren Estersäuren und den Neutralester, und zwar der Methylreihe dargestellt und die Bedingungen ihrer Bildung festzustellen versucht.

Als Ausgangsmaterial wurde das saure Natriumsalz der meta-Sulfobenzoesäure nach der Vorschrift von Offermann[2] dargestellt. Aus Wasser durch freiwilliges Verdunsten umkrystallisiert, gibt es schöne tafelartige Krystalle, über die Herr Dr. K. Hlawatsch folgendes mittheilt:

»Von den Krystallen wurden fünf am zweikreisigen Goniometer nach Goldschmidt, Modell 1897, gemessen. Sie unter-

---

[1] Ann. der Chemie und Pharmacie, *102,* 252 (1857); *106,* 30 (1858).

[2] Lieb. Ann., *280,* 6 (1894).



scheiden sich von jenen, welche Wickel (Inaug. Diss., Göttingen 1884, S. 10 bis 16) gemessen hat, dadurch, dass jene Zone, welche Wickel bei seiner Aufstellung als [201] gewählt hatte, die besser ausgebildete ist und darum als Prismenzone angesehen wurde. Da der von Wickel als $(\bar{1}\bar{2}2)$ bezeichneten Fläche eine deutliche Spaltbarkeit parallel geht, so würde sich die neue Aufstellung als naturgemäßer empfehlen. Im übrigen scheinen die Krystalle Wickel's genauere Messungen zugelassen zu haben.

Beifolgend die Tabellen der gemessenen und berechneten Positionswinkel (I) und der berechneten Kantenwinkel, diese nach Wickel und dem Autor (II). Die Buchstabenbezeichnung, mit Ausnahme der Fläche $d = (10\bar{2})$ Wickel $= (100)$ Hlawatsch ist die Wickel's; genannte Fläche war an Wickel's Krystallen nicht vertreten. Sie scheint auch an einigen der nicht messbaren Krystalle zu fehlen.

I.

Buchstabe	Symbol	Gemessen		Berechnet	
		φ	ρ	φ	ρ
b	010	* 00° 00'	* 90° 00'	—	—
d	100	* 77° 56'	* 90° 00'	—	—
c	001	80° 47 1/2'	* 20° 54'	80° 45·2'	—
o	$1\bar{1}0$	*127° 28'	* 90° 00'	—	—
a	$\bar{1}01$	—102° 46'	* 56° 29'	—102° 46·6'	—
m	$\bar{1}10$	— 45° 00'	64° 17'	— 44° 52·7'	64° 23·8'

Die mit * bezeichneten Werte wurden für die Rechnung verwendet, φ von *c* und *a* unter Benützung des Winkels ρ untereinander abgeglichen.

II.

Buchstabe	Symbol		Winkel	
	Wickel	Hlawatsch	Wickel	Hlawatsch
$a:c$	$100:001$	$\bar{1}01:001$	77° 18'	77° 19'
$\bar{a}:b$	$\bar{1}00:010$	$\bar{1}01:0\bar{1}0$	79° 25'	79° 22 1/2'
$b:c$	$010:001$	$0\bar{1}0:00\bar{1}$	86° 50'	86° 43'
$o:\bar{c}$	$12\bar{2}:00\bar{1}$	$1\bar{1}0:001$	75° 55'	75° 50 1/2'
$o:a$	$12\bar{2}:100$	$1\bar{1}0:10\bar{1}$	57° 45'	57° 47'
$m:a$	$120:100$	$1\bar{1}\bar{1}:10\bar{1}$	50° 21'	50° 20 1/2'
$m:b$	$120:010$	$1\bar{1}\bar{1}:0\bar{1}0$	50° 15'	50° 17'
$m:c$	$120:001$	$1\bar{1}\bar{1}:001$	77° 33'	77° 30'
$o:m$	$12\bar{2}:120$	$1\bar{1}0:1\bar{1}\bar{1}$	26° 33'	26° 39'
$o:b$	$12\bar{2}:010$	$1\bar{1}0:0\bar{1}0$	52° 24'	52° 32'
$b:d$	$0\bar{1}0:10\bar{2}$	$010:100$	—	77° 56'
$a:d$	$100:10\bar{2}$	$10\bar{1}:100$	—	33° 33 1/2'
$\bar{c}:d$	$00\bar{1}:10\bar{2}$	$001:100$	—	69° 07·6'
$\bar{a}:\bar{m}$	$\bar{1}01:1\bar{2}0$	$\bar{1}00:\bar{1}11$	—	60° 44 1/2'

Aus diesen Winkeln (Tabelle I) berechnet sich das Axenverhältnis

$$a:b:c = 1\cdot0241:1:1\cdot7724$$

$$\alpha = 88°\ 55^1/_2{}', \ \beta = 110°\ 39', \ \gamma = 101°\ 40'.$$

Wickels Elemente sind:

$$a:b:c = 0\cdot5123:1:1\cdot7144,$$

$$\alpha = 95°\ 43'\ 22'', \ \beta = 103°\ 33'\ 08'', \ \gamma = 78°\ 24'\ 11''.$$

Vergleichsweise seien die aus den Messungen des Autors (Winkeltabelle II) berechneten Elemente der Wickel'schen Aufstellung gegeben:

$$a:b:c = 0\cdot5111:1:1\cdot7021,$$

$$\alpha = 95°\ 41', \ \beta = 103°\ 33^1/_2, \ \gamma = 78°\ 20.$$

Ein Zwilling nach dem von Wickel angegebenen Gesetze wurde ebenfalls beobachtet, die Verwachsungsebene war jedoch

(001) bei theilweiser Durchkreuzung (daher Wickels Angabe: Verwachsungsfläche 100).

Auf (001) wurden an einigen Krystallen Ätzfiguren von dreiseitiger Gestalt mit asymmetrischer Höhenlinie beobachtet; dieselben hatten auf Fläche und Gegenfläche gleiche Gestalt, die Krystalle gehören also der pinakoidalen Classe des triclinen Systems an.

Die optischen Verhältnisse stimmen mit denen, die Wickel angibt, ziemlich überein ($\mathfrak{b}' : a = 1° 08'$ im stumpfen $\sphericalangle \gamma$, Wickel $\mathfrak{a}' : b = 5$ bis $9°$, letzteres in den Zwillingen). Auf (010) ist $\mathfrak{b} : a = 9 \cdot 1°$ im stumpfen $\sphericalangle \beta$.

Dispersion $\rho < v$, $\gamma - \beta$ circa 0·03, und zwar ebenfalls $\rho < v$.

Die Größe des Axenwinkels ist innerhalb der Fehlergrenzen der Wickel'schen nahekommend.«

Um aus dem Natriumsalz die freie Säure zu erhalten, wurde es mit etwas weniger als der äquivalenten Menge Schwefelsäure eingedampft und mit heißem absolutem Alkohol extrahiert. Nach dem Verdunsten des Alkohols zeigte sich, dass schon ein großer Theil der Säure durch das bloße Kochen mit Alkohol esterificiert war. Der Rückstand wurde deshalb längere Zeit mit Wasser und Salzsäure gekocht. Der Abdampfrückstand war reine *m*-Sulfobenzoesäure, wie die Titration bewies.

0·2875 *g* Substanz brauchten $^1/_{10}$ normale Kalilauge:

Gefunden ....28·31 cm^3
Berechnet.........28·46

m-Sulfobenzoesäuredimethylester.

Da Benzolsulfosäure mit Dimethylsulfat leicht Ester gibt, wurde auch zur Darstellung des Neutralesters der *m*-Sulfobenzoesäure dieses Methylierungsmittel angewendet.

5 *g* Säure wurden mit 25 *g* Dimethylsulfat acht Stunden gekocht, das Reactionsproduct in Wasser gegossen, um Schwefelsäure und Sulfobenzoesäure zu entfernen, und dann ausgeäthert. Der Äther wurde am Wasserbade abdestilliert und der Rückstand im Vacuum destilliert. Nachdem das Dimethylsulfat bei 80° entfernt war, destillierte bei 198 bis 200° unter 20 *mm* Druck eine farblose Flüssigkeit, die nach einiger Zeit

in harten, großen, säulenförmigen Krystallen vom Schmelzpunkte 32 bis 33° erstarrte.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·0727 *g* Substanz brauchten beim Kochen $^1/_{10}$ normale Kalilauge:

Gefunden ....6·76 cm^3
Berechnet.........6·3

0·1725 *g* Substanz gaben 0·301 *g* CO_2 und 0·0734 *g* H_2O.
0·1392 *g* Substanz gaben 0·272 *g* AgJ (Zeisel-Kaufler'sche Methoxylbestimmung).

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_5S$
C	47·58	46·9
H	4·72	4·35
OCH_3	25·79	26·95

Dieser Neutralester ist in Äther, Benzol und Alkohol leicht, in Wasser fast unlöslich. Seine Eigenschaften stimmen also gar nicht mit denen des von Limpricht und v. Uslar beschriebenen Diäthylesters, der in Wasser leicht, in Äther aber unlöslich war und in der leichten Zersetzlichkeit und den anderen Eigenschaften analog ist der von uns gefundenen und weiter unten beschriebenen β-Estersäure C_6H_4 (SO_3H) (CO_2CH_3).

m-Sulfobenzoesäuremonomethylester.

Wir haben beide theoretisch möglichen isomeren Estersäuren erhalten. Wie bei den Dicarbonsäuren sind auch hier zwei Versuchsreihen zu unterscheiden: 1. Die Einwirkung von Alkohol bei Gegenwart oder Abwesenheit von Mineralsäuren, 2. die Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz. Die nach der ersten Methode erhaltene Estersäure soll im Anschlusse an die von Wegscheider gebrauchte Nomenclatur als **β-Estersäure** bezeichnet werden, da sie die größere Affinitätsconstante hat als die isomere Estersäure.[1] Außer der Leitfähigkeit zeigen noch andere später anzuführende Gründe, dass in ihr die Sulfogruppe frei und das Carboxyl verestert ist.

[1] Monatshefte für Chemie, *23*, 342, 343 (1902).

Sie wurde erhalten durch die Einwirkung von Methylalkohol auf die freie Säure, aus Methylalkohol und *m*-sulfobenzoesaurem Natron beim Einleiten von Salzsäuregas, aus dem neutralen Silbersalz und Jodmethyl bei Gegenwart von Methylalkohol, aus dem *m*-Sulfobenzoesäuresemichlorid mit Methylalkohol und bei der Verseifung des Neutralesters mit Methylalkohol oder Wasser.

In reinem Zustande bildet sie einen Sirup, der im Vacuum krystallinisch erstarrt und bei 65 bis 67° schmilzt. Sie ist sehr hygroskopisch und verliert erst im Vacuum über Phosphorpentoxyd getrocknet ihre Feuchtigkeit, doch, wie es scheint, auch auf diese Weise nicht vollständig. Auch das Trocknen bei 100° ist nicht möglich, da sie schon im Trockenkasten innerhalb dreier Tage vollständig in freie Säure zurückverwandelt war, wie eine Titration lehrte:

0·0847 *g* der bei 100° getrockneten Substanz brauchten in der Kälte 7·32 cm^3 $^1/_{10}$ normale Kalilauge, in der Hitze nur noch 0·02 cm^3. Für freie Säure berechnet sich 8·30 cm^3.

Die Analyse der über P_2O_5 getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0·1966 *g* Substanz gaben 0·3123 *g* CO_2 und 0·0701 *g* H_2O.
0·2077 *g* Substanz gaben 0·3297 *g* CO_2 und 0·0686 *g* H_2O.
Nach der Zeisel-Kaufler'schen Methoxylbestimmung gaben 0·2035 *g* Substanz 0·1972 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_8H_8O_5S$
C	43·33	43·37	44·44
H	3·96	3·67	3·7
OCH_3	12·79	—	14·36

Bei der Titration brauchten 0·2675 *g* Substanz $^1/_{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet
In der Kälte	12·13	12·38 cm^3
Im ganzen	24·39	24·76

Die schlecht stimmenden Analysenzahlen sind wohl darauf zurückzuführen, dass sich die Feuchtigkeit nicht vollkommen entfernen lässt.

Diese Estersäure ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in heißem Benzol und Äther. Sie ist außerordentlich hygroskopisch und bildet beim Stehen an der Luft freie Säure zurück.

Die isomere α-**Estersäure** konnte nur bei der Einwirkung von Jodmethyl auf saures oder neutrales Silbersalz erhalten werden. Rein schmilzt sie bei 139 bis 140°, ist nicht hygroskopisch, lässt sich leicht von Feuchtigkeit befreien und ist in Äther, Alkohol und heißem Benzol leicht löslich, fast unlöslich in Wasser.

Die Analyse ergab:

0·1908 *g* Substanz gaben 0·3148 *g* CO_2 und 0·0643 *g* H_2O.
0·2000 *g* Substanz gaben 0·217 *g* AgJ (Methoxylbestimmung).

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_5S$
C	44·99	44·44
H	3·7	3·7
OCH_3	14·32	14·36

Beide Estersäuren zeigen die Eigenschaft, bei der Destillation im Vacuum theilweise in Neutralester überzugehen. Die Reaction verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}COOCH_3\\SO_2OH\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}COOCH_3\\SO_2OCH_3\end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix}COOH\\SO_2OH.\end{matrix}$$

Der Schmelzpunkt des aus der β-Estersäure gewonnenen Neutralesters lag bei 32°.

Aus einer wässerigen Lösung der β-Estersäure lässt sich mit concentrierter Kochsalzlösung das Natriumsalz ausfällen. Das Salz war durch etwas Chlornatrium verunreinigt; aber immerhin zeigte die Titration, dass das Natronsalz der Estersäure vorlag.

0·2522 *g* Substanz, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, brauchten beim Kochen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7O_5SNa$
1/10 normale Kalilauge	11·1	10·6 cm^3

Aus den oben geschilderten Eigenschaften der beiden Estersäuren und aus folgender Überlegung kann man ihre **Constitution** ableiten:

1. Benzolsulfosäure bildet mit Alkohol keinen Ester. Aus Sulfobenzoesäure wird mit Alkohol ein Ester vom Schmelzpunkte 65 bis 67° erhalten, der in kaltem Wasser leicht löslich ist, wie im allgemeinen alle Körper mit freier Sulfogruppe.

Also wahrscheinlich

$$C_6H_4 \begin{matrix} COO\,CH_3 \\ SO_2\,OH \end{matrix}$$

2. Sulfosäureester werden leicht durch Alkohol unter Ätherbildung verseift. Man erhält also aus dem Silbersalz und Jodmethyl bei Gegenwart von Alkohol nur die Estersäure vom Schmelzpunkte 65 bis 67°.

3. Aus Silbersalz und Jodmethyl allein erhält man eine Estersäure vom Schmelzpunkte 139 bis 140°, die in Wasser schwer löslich ist, wie im allgemeinen Sulfosäureester. Diese Estersäure konnte bei Gegenwart von Alkohol nicht erhalten werden. Dagegen erhält man sie durch directe Umsetzung des sauren Silbersalzes mit Jodmethyl. Dieses Silbersalz kann bei der stark sauren Natur der Sulfogruppe keine andere Constitution besitzen als

$$C_6H_4 \begin{matrix} COOH \\ SO_2O\,Ag. \end{matrix}$$

Das Methyl wird also in die Stellung

$$C_6H_4 \begin{matrix} COOH \\ SO_2OCH_3 \end{matrix}$$

eingetreten sein.

4. Aus der Estersäure vom Schmelzpunkte 65° lässt sich mit Kochsalz das Natriumsalz aussalzen, eine charakteristische Reaction der freien Sulfogruppe.

5. Aus dem Neutralester lässt sich durch Kochen mit Alkohol die Estersäure vom Schmelzpunkte 65° darstellen.

Da die angeführten Gründe für die Constitution der beiden Estersäuren genügend beweisend erschienen, wurde von einem directen Constitutionsbeweis abgesehen.

Einwirkung von Alkohol auf die Säure.

10 *g* Säure wurden mit 100 *g* absolutem Methylalkohol zwölf Stunden gekocht, der Alkohol im Vacuum abdestilliert und der Rückstand über Schwefelsäure stehen gelassen. Nach dem vollständigen Abdunsten des Alkohols fällt unveränderte freie Säure aus, die von dem zurückbleibenden Sirup abgesaugt werden kann. Da dieser Sirup nicht erstarrte, wurde er mit Äther, in dem er sich nicht löst, geschüttelt und der Äther entfernt. Der Rückstand erstarrte nun im Vacuum zu einer krystallinischen weißen Masse. Zur Reinigung wurde diese mit Äther am Wasserbade gekocht. Dabei bilden sich zwei flüssige Schichten. Der Äther kann abgegossen werden und enthält etwas freie Säure. Nachdem diese Procedur einigemale wiederholt war, blieb der Schmelzpunkt des in Äther Unlöslichen auf 60 bis 65°. Die Titration zeigte, dass die Substanz β-Estersäure war.

0·247 *g* Substanz brauchten $^1/_{10}$normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_5S$
In der Kälte........	12·5	11·44 *cm*³
Im ganzen.........	23·2	22·88

Ausbeute 8 *g* Estersäure. 2 *g* freie Säure wurden zurückgewonnen.

Der gleiche Reactionsverlauf trat bei Gegenwart von Chlorwasserstoff ein.

20 *g* Natriumsalz wurden mit 100 *g* absolutem Methylalkohol übergossen und zuerst ohne Erwärmen, später bei Wasserbadtemperatur fünf Stunden Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Darauf wurde der Alkohol im Vacuum abdestilliert und der zurückbleibende Sirup von ungelöstem Kochsalz durch Absaugen getrennt, dann durch Stehen über Schwefelsäure vom Rest des Alkohols befreit. Der nach dem Reinigen mit Äther krystallinisch erstarrte Rückstand zeigte constant den Schmelzpunkt 65$^1/_2$ bis 67°.

Die mit dieser Probe ausgeführte Titration wurde bereits bei der Beschreibung der β-Estersäure mitgetheilt.

Einwirkung von Alkohol auf die Chloride.

Entsprechend der Angabe Limpricht's und v. Uslar's, dass aus dem neutralen Chlorid der *m*-Sulfobenzoesäure sich der Diäthylester mit Alkohol darstellen lässt, versuchten wir, in ähnlicher Weise den Dimethylester darzustellen. Wir konnten aber das Dichlorid nach ihren Angaben nicht erhalten. Dass Limpricht und v. Uslar das Dichlorid in Händen hatten, kann nicht bezweifelt werden; denn sie haben es vollständig analysiert und in das Diamid übergeführt. Auch Kafka[1] hat das Dichlorid mit Phosphorpentachlorid dargestellt. Jedenfalls ist das Dichlorid gegen Wasser empfindlicher, als man nach den vorliegenden Angaben vermuthen sollte. Wir konnten es zwar auf einem anderen Wege darstellen; dagegen haben wir bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz oder auf die freie Säure nur das auch von Limpricht und v. Uslar beschriebene Semichlorid erhalten. Schon einige Minuten nach dem Eintragen des Reactionsproductes in Wasser begann das Öl zu krystallisieren. Vielleicht rührt unser Misserfolg daher, dass wir mit kleinen Substanzmengen gearbeitet haben; da in diesem Falle die Berührungsfläche zwischen Chlorid und Wasser im Verhältnisse zur Masse groß ist, wird die Einwirkung des Wassers rascher verlaufen als bei großen Substanzmengen. Die Bildung von Semichlorid hat unter ähnlichen Umständen auch Böttinger[2] an einer Sulfo-*p*-brombenzoesäure beobachtet.

Vom **Semichlorid** geben Limpricht und v. Uslar an, dass es sehr leicht schmilzt, während wir gefunden haben, dass es sich aus Benzol gut umkrystallisieren lässt und dann den constanten Schmelzpunkt 133 bis 134° zeigt.

Die Analyse ergab:

0·6178 *g* Substanz gaben 0·4062 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5O_4SCl$
Cl	16·2	16·09

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *24*, 797 (1891).

[2] Lieb. Ann., *191*, 6 (1878).

Bei der Einwirkung von Alkohol auf dieses Semichlorid entstand ebenfalls β-Estersäure.

10 *g* Semichlorid wurden mit 100 *g* absolutem Methylalkohol sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht, der Alkohol im Vacuum abdestilliert, der Rückstand zum Erstarren gebracht und einigemale mit heißem Äther gereinigt. Schmelzpunkt 65 bis 67°.

0·1580 *g* Substanz brauchten $^{1}/_{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet
In der Kälte	6·6	7·3 cm^3
Im ganzen	13·5	14·6

Eine Wiederholung des Versuches bei Zimmertemperatur ergab ebenfalls die Bildung derselben Estersäure.

Auf Grund dieser Reaction könnte man versucht sein, dem Semichlorid die Formel

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO\,Cl \\ SO_2OH \end{matrix}$$

zuzuschreiben. Seine Löslichkeit in Benzol aber und insbesondere seine Schwerlöslichkeit in Wasser nöthigen dazu, ihm die Formel

$$C_6H_4 \begin{matrix} COOH \\ SO_2Cl \end{matrix}$$

zu ertheilen. Seine Überführung in die β-Estersäure ist dann so aufzufassen, dass zunächst das Sulfochlorid in den Ester der Sulfosäure übergeht, letzterer aber durch den Methylalkohol verseift und endlich das Carboxyl der entstandenen freien Säure verestert wurde.[1]

---

[1] C. Böttinger gibt an, dass das Dichlorid der Sulfo-*p*-brombenzoesäure mit alkoholischem Ammoniak den *p*-Brombenzamidsulfonsäureester gibt (Ber., 28, Rf. 990 [1895]). Ebenso schreibt er einer aus dem Semichlorid dieser Sulfosäure entstehenden Estersäure die Constitution eines Sulfonsäureesters zu (Lieb. Ann., *191*, 19, 28). Wenn auch die Möglichkeit besteht, dass bei genügend niedriger Temperatur auf diesem Wege Sulfonsäureester entstehen kann, so sind doch die von Böttinger angenommenen Constitutionformeln nicht sichergestellt.

Wie schon erwähnt, gelang es uns nicht, das **Sulfobenzoylchlorid** mittels Phosphorpentachlorid darzustellen. Dagegen wurde nach der von Hans Meyer[1] empfohlenen Methode mit Thionylchlorid ein Körper erhalten, der zwar sehr leicht zersetzlich und besonders gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich war, dessen Analysen aber doch ungefähr auf Sulfobenzoylchlorid stimmten.

10 *g* Säure wurden mit 50 *g* Thionylchlorid am Wasserbade fünf Stunden erhitzt, das Thionylchlorid im Vacuum abdestilliert und der Rückstand durch Filtrieren über Glaswolle von Verunreinigungen befreit. Das erhaltene Öl ist zum größten Theile Dichlorid, zersetzt sich aber auch über Schwefelsäure im Vacuum leicht zu Semichlorid, wie die Analysen zeigen.

Zur Chlorbestimmung wurden 0·397 *g* Substanz in heißer Kalilauge gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat gefällt. Es wurden 0·4243 *g* Chlorsilber erhalten.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4O_3SCl_2$
Cl	26·4	29·7

Dagegen gab die Analyse der Substanz, nachdem dieselbe einige Tage im Vacuum gestanden war:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_7H_4O_3SCl_2$	$C_7H_5O_4SCl$
Cl	19·2	29·7	16·1

Wie man sieht, war schon fast vollständige Zersetzung eingetreten.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass die analysierten Öle noch etwas Thionylchlorid enthielten, wurden gewogene Proben davon in Sodalösung eingetragen und nach dem Sättigen mit Kohlensäure die gebildete schweflige Säure mit Jod titriert. Rechnet man den Jodverbrauch auf Thionylchlorid um, so ergibt sich, dass von den vorstehend angegebenen

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 415 (1901).

Procentgehalten an Chlor im ersten Falle noch 0·4 %, im zweiten Falle 0·2 % abzuziehen sind.

Die Angabe Limpricht's, dass das Dichlorid gegen Wasser sehr wenig empfindlich sei, kann nach unseren Erfahrungen nicht bestätigt werden.

Das frisch erhaltene Dichlorid wurde sofort mit der berechneten Menge absoluten Methylalkohols versetzt. Die Mischung erwärmt sich unter Aufschäumen sehr stark und erstarrt nach wenigen Minuten. Das Product ließ sich durch Benzol trennen in die β-Estersäure der *m*-Sulfobenzoesäure (Schmelzpunkt 65 bis 67°) und in einen Körper vom Schmelzpunkte 63 bis 65°, der in überwiegender Menge vorhanden war.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0·3130 *g* Substanz, im Vacuum getrocknet, gaben 0·181 *g* Chlorsilber.
0·1980 *g* Substanz gaben 0·2940 *g* CO_2 und 0·0565 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7O_4SCl$
C	40·42	40·93
H	3·1	2·98
Cl	14·3	15·1

Demnach war die so erhaltene Substanz ein **Esterchlorid** der *m*-Sulfobenzoesäure. Es ist ziemlich beständig, wenig hygroskopisch, leicht löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Wasser.

Die Bildung von Neutralester konnte bei diesem Versuche nicht nachgewiesen werden. Ein ähnliches Resultat haben auch Kastle[1] bei der *p*-Nitro-*o*-sulfobenzoesäure, sowie Remsen und Dohme[2] bei der *o*-Sulfobenzoesäure erhalten. Der Reactionsverlauf findet jedenfalls nach folgenden Gleichungen statt:

$$C_6H_4{<}^{COCl}_{SO_2Cl} + CH_3OH = C_6H_4{<}^{COOCH_3}_{SO_2Cl} + HCl$$

[1] Amer. Chem. Journ., *11*, 181.

[2] Ber. der Deutschen chem. Ges., XXII, Rf. 663 (1889); vergl. auch List und Stein, Ber., XXXI, 1659 (1898).

$$C_6H_4\begin{matrix}COOCH_3\\SO_2Cl\end{matrix} + CH_3OH = C_6H_4\begin{matrix}COOCH_3\\SO_2OCH_3\end{matrix} + HCl$$

$$C_6H_4\begin{matrix}COOCH_3\\SO_3CH_3\end{matrix} + CH_3OH = C_6H_4\begin{matrix}COOCH_3\\SO_2OH\end{matrix} + (CH_3)_2O$$

oder

$$C_6H_4\begin{matrix}COOCH_3\\SO_2Cl\end{matrix} + CH_3OH = C_6H_4\begin{matrix}COOCH_3\\SO_2OH\end{matrix} + CH_3Cl.$$

Jedenfalls konnten als Zwischen- und Endproduct nur Esterchlorid und Estersäure gefasst werden. Dass das Methyl wirklich in die Carboxylgruppe eingetreten war, hat die Verseifung des Esterchlorids mit Wasser bewiesen. Bei der constanten Temperatur von 80° wurde dasselbe vom Wasser nicht merklich angegriffen; erhitzt man aber ungefähr 2 g mit 10 *cm*³ Wasser einige Zeit am Wasserbade, so bleibt nach dem Abdampfen des Wassers ein sirupartiger Rückstand, der über Schwefelsäure erstarrt. Dieser wurde nun mit Äther ausgekocht. Wäre Estersäure vom Schmelzpunkte 139 bis 140° vorhanden gewesen, hätte sie von Äther gelöst werden müssen. So war aber nur etwas unveränderte Chlorestersäure in den Äther gegangen. Die zurückgebliebene Substanz war dem Schmelzpunkte nach ein Gemisch von Sulfobenzoesäure und Estersäure. Ein Gemisch dieser beiden ist außerordentlich schwer zu trennen. Deshalb begnügten wir uns, nachzuweisen, dass darin wirklich Estersäure vorhanden war. Und zwar konnte dies nur β-Estersäure sein, da die α-Estersäure in Äther sehr leicht löslich ist.

Die Titration des Gemisches gab folgendes Resultat:

0·1347 *g* Substanz brauchten $^1/_{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_5S$	Berechnet für $C_7H_6O_5S$
In der Kälte	9·6	6·2	13·3 *cm*³
Im ganzen	12·9	12·4	13·3

Es war also ungefähr zur Hälfte Estersäure vorhanden. Somit war die Constitution des Esterchlorids

$$C_6H_4\begin{matrix}COOCH_3\\SO_2Cl\end{matrix}$$

bewiesen. Da auch das Semichlorid der *m*-Sulfobenzoesäure als ein Sulfochlorid aufzufassen ist, ist also im Dichlorid die Gruppe COCl sowohl gegen Wasser, als auch gegen Methylalkohol reactionsfähiger als die Gruppe SO_2Cl; das stimmt mit den sonstigen Beobachtungen über die Beständigkeit der Chloride von Carbon- und Sulfosäuren gegen Wasser überein.

Man kann sicher annehmen, dass die Reaction des Dichlorids mit Äthylalkohol ähnlich verläuft. Limpricht und v. Uslar dürften also auf diesem Wege keinen Diäthylester erhalten haben, zumal sie Erwärmung nicht vermieden.

Einwirkung von Jodmethyl auf die Salze der *m*-Sulfobenzoesäure.

Zuerst wurde die Einwirkung von Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung auf das neutrale Silbersalz der *m*-Sulfobenzoesäure untersucht.

Das neutrale Silbersalz wurde bereits von Fehling,[1] sowie Limpricht und v. Uslar erhalten.[2] Es wurde aus der Säure mit feuchtem Silberoxyd dargestellt und krystallisiert aus concentrierten Lösungen in weißen Krusten oder Warzen.

0·5697 *g* Substanz gaben 0·301 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4O_5SAg_2$
Ag	52·83	51·9

Es zersetzt sich am Licht und beim Erhitzen über 100° und ist schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

10 *g* neutrales Silbersalz wurden mit 20 *g* Jodmethyl und 20 cm^3 absolutem Methylalkohol acht Stunden gekocht. Das ausgeschiedene Jodsilber wurde abfiltriert und der Alkohol im Vacuum abdestilliert. Die Titration zeigte, dass das Product fast reine β-Estersäure vom Schmelzpunkte 62 bis 66° war.

---

[1] Ann. der Pharm., *27*, 327 (1838).

[2] Ann. Chem. Pharm., *106*, 49 (1858).

0·2395 *g* Substanz brauchten $^1/_{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_5S$
In der Kälte	11·05	11·08 cm^3
Im ganzen	20·49	22·16

Man kann sich die Reaction so erklären, dass zuerst aus dem Silbersalz und Jodmethyl Neutralester gebildet wird, der dann durch die Einwirkung von Alkohol zu Estersäure verseift wird, eine Reaction, die später für den Neutralester auch bewiesen wird.

Um den störenden Einfluss des Alkohols zu eliminieren, wurde folgender Versuch gemacht:

20 *g* Silbersalz wurden mit 50 *g* Jodmethyl einige Stunden stehen gelassen, dann acht Stunden gekocht, der Brei mit wasserfreiem Äther extrahiert und das Jodsilber abfiltriert. Nachdem der Äther im Vacuum entfernt war, blieb ein fester weißer Rückstand, der unrein den Schmelzpunkt 115 bis 125° zeigte. Er ließ sich leicht aus Benzol umkrystallisieren und in drei verschiedene Körper trennen, einen in Benzol unlöslichen, der sich als Sulfobenzoesäure erwies, einen in Benzol schwerer und einen leichter löslichen. Der leichter lösliche zeigte die Krystalle und den Schmelzpunkt des Neutralesters (32 bis 33°), während der schwerer lösliche den Schmelzpunkt 139 bis 140° besaß.

Die Analyse gab die bereits bei der Beschreibung der α-Estersäure angeführten Zahlen.

Der Jodsilberrückstand wurde noch mit Wasser gekocht und aus dem Filtrat 5·6 *g* freie Säure zurückgewonnen.

Die Ausbeute betrug 4·4 *g* α-Estersäure und 1 *g* Neutralester.

Die Bildung der α-Estersäure aus dem neutralen Silbersalz und Jodmethyl war überraschend und lässt sich wohl auf folgende Weise erklären:

Bei dem oben beschriebenen Versuche wurde die Feuchtigkeit nicht vollkommen ausgeschlossen. Es konnte sich daher etwas Jodwasserstoffsäure bilden, die auf das Silber der schwächeren Säuregruppe, also des Carboxyls einwirkt. Es

bildet sich intermediär das saure Silbersalz der *m*-Sulfobenzoesäure, das Limpricht und v. Uslar beschreiben und das sich dann mit dem Jodmethyl zur Estersäure umsetzt. Thatsächlich wurde durch einen Versuch bei vollkommenem Ausschluss von Feuchtigkeit fast nur Neutralester erhalten. Bei der Einwirkung von 30 *g* getrocknetem Jodmethyl auf 6 *g* gut getrocknetes Silbersalz konnten 1·5 *g* Neutralester und 0·12 *g* α-Estersäure isoliert werden. Die Trennung geschah durch Benzol.

Eine glattere Bildung der α-Estersäure war daher bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Silbersalz zu erwarten, das schon Limpricht und v. Uslar dargestellt haben. Wir erhielten dasselbe durch Kochen der Säure mit der berechneten Menge feuchten Silberoxydes.

0·1735 *g* Substanz gaben 0·064 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5O_5SAg$
Ag	36·8	34·9

Durch Umkrystallisieren aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, lässt es sich fast vollständig von neutralem Silbersalz befreien.

4 *g* dieses sauren Silbersalzes wurden mit Jodmethyl übergossen und vier Stunden am Wasserbade erwärmt. Das Reactionsproduct wurde mit Benzol ausgekocht und die Lösung vom Jodsilber filtriert. Nach dem Abdunsten des Benzols blieb ein Rückstand, der, aus Benzol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 139 bis 140° der α-Estersäure zeigte. Die Ausbeute betrug 1·8 *g*.

Die Reaction war also vollkommen im erwarteten Sinne verlaufen.

Andere Bedingungen, unter denen die α-Estersäure entsteht, sind bisher nicht ermittelt worden. Insbesondere konnte bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Natriumsalz die Bildung dieser Estersäure nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

15 *g* saures Natriumsalz wurden in drei Portionen mit je 25 *g* Jodmethyl im Rohre auf 100° sechs Stunden lang erhitzt.

Das Reactionsproduct, mit Äther extrahiert, gibt eine geringe Menge eines Körpers vom Schmelzpunkte 103 bis 108°, der nicht mit einem Ester der *m*-Sulfobenzoesäure identificiert werden konnte.

Verseifung des Neutralesters.

Um zu zeigen, dass die Eigenschaft der Sulfonsäureester, durch Alkohol unter Bildung von Äthern verseift zu werden, auch beim *m*-Sulfobenzoesäureester erhalten ist, wurde die Einwirkung von Alkohol auf den Neutralester untersucht.

1 *g* Neutralester wurde mit 10 cm^3 absolutem Methylalkohol drei Stunden gekocht, der Alkohol im Vacuum abdestilliert und der Rückstand mit heißem Äther, der nur wenig aufnahm, gereinigt. Der Schmelzpunkt des Rückstandes war 61 bis 63°.

Bei der Titration brauchten 0·2305 *g* Substanz $^1/_{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_5S$
In der Kälte	10·4	10·7 cm^3
Im ganzen	21·8	21·4

Es entsteht also aus dem Neutralester mit Alkohol fast quantitativ β-Estersäure; eine Reaction, die z. B. das Resultat der Einwirkung von Jodmethyl auf das neutrale Silbersalz bei Gegenwart von Alkohol vollkommen erklärt.

Die Verseifung des Neutralesters durch Wasser zeigte, dass die veresterte Sulfogruppe gegen Wasser empfindlicher ist als die veresterte Carboxylgruppe. Das steht im Einklange mit der früher mitgetheilten Beobachtung über die Verseifung des Benzolsulfosäureesters durch Wasser.

1·5 *g* Neutralester wurden mit 10 *g* Wasser einige Tage in der Kälte stehen gelassen, dann das Wasser im Vacuum abgedunstet. Der Neutralester war unverändert geblieben. Darauf wurde dieselbe Menge mit 10 *g* Wasser am Wasserbade eingedampft und auch auf diese Weise entstand nur eine geringe Menge Estersäure. Kocht man dagegen zehn Minuten mit Wasser, bis der Ester sich vollkommen löst und dampft dann am Wasserbade ein, so erhält man einen Rückstand, der im Exsiccator

erstarrt und ein Gemenge von fast gleichen Theilen Säure und Estersäure ist.

Bei der Titration brauchten 0·1612 *g* Substanz $^1/_{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_8H_8O_5S$	$C_7H_6O_5S$
In der Kälte........	11·4	7·5	16·0 *cm*³
Im ganzen.........	14·6	14·9	16·0

Es konnte nur β-Estersäure (Schmelzpunkt 65 bis 67°) vorhanden sein, da vor der Titration das Gemisch sorgfältig mit Benzol ausgekocht wurde, in dem sich die α-Estersäure leicht löst.

Dieses Verseifungsergebnis stimmt auch mit den Resultaten, die Remsen und Dohme[1] bei der Verseifung des gemischten Esters der *o*-Sulfobenzoesäure erhalten haben.

Da die Bedingungen für die Esterbildung nur auf die charakteristischen Reactionen der Carboxyl- und der Sulfogruppe zurückzuführen sind, so war auch nicht zu erwarten, dass beim Austausche der meta- gegen die para-Stellung die Bedingungen der Esterbildung verändert würden. In der That haben sich bei der *p*-Sulfobenzoesäure ganz analoge Resultate ergeben.

III. *p*-Sulfobenzoesäure.

Das Ausgangsmaterial wurde nach den Angaben von Hart[2] dargestellt. Um Verunreinigungen nachzuweisen, wurde ein kleiner Theil mit Ätzkali geschmolzen und in Oxybenzoesäure übergeführt. Es konnte aber weder Salicylsäure, noch Kresol nachgewiesen werden.

Neutralester.

Der bequemeren Darstellung halber wurde zuerst der Neutralester mit Dimethylsulfat dargestellt.

10 *g* Säure wurden mit 50 *g* Dimethylsulfat acht Stunden gekocht. In Wasser gegossen, schieden sich sofort neben öligem

---

[1] Amer. Chem. Journ., XI, 332.

[2] Amer. Chem. Journ., I, 342 (1879).

Dimethylsulfat Krystalle ab. Dann wurde ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Lässt man das Gemisch von zurückbleibendem Dimethylsulfat und Neutralester einige Zeit in der Kälte stehen, so scheiden sich schöne weiße Krystalle aus, die abgesaugt und mit Äther nachgewaschen werden können. Sie zeigen den Schmelzpunkt 88 bis 90°.

Nach dem Umkrystallisieren aus Äther blieb der Schmelzpunkt constant.

Über die Krystallform theilt Herr Dr. K. Hlawatsch Folgendes mit:

»Neutraler Methylester der Benzoe-*p*-sulfosäure.

Die meist tafelförmigen Krystalle gestatteten leider keine nähere krystallographische und optische Untersuchung.

An einem Krystall, der sich optisch als Zwilling erkennen ließ, wurde ein Winkel in der als Prismen gewählten Zone circa 77°30′ gemessen (eine der beiden Flächen ist die Tafelfläche), eine Kopffläche gab den Winkel $\varphi = 62° 10'$, $\rho = 49°48'$, wobei die Tafelfläche als (010) angesehen ist. Die Substanz dürfte wahrscheinlich triclin sein, der beobachtete Zwilling ahmt monocline Symmetrie nach, wobei die Längsachse als Symmetrieachse aufzufassen wäre. Die Tafeln zeigen nahezu gerade Auslöschung, so dass die Zwillingsnatur obigen Krystalles schwer erkennbar war. Da jedoch die übrigen noch beobachteten, aber sehr schlecht reflectierenden Flächen bedeutende Abweichungen aus dem Zonenverbande zeigten, so wurde schon vor der optischen Untersuchung auf Zwillingsbildung geschlossen. Durch die Tafelfläche ist im convergenten Lichte kein deutliches Interferenzbild erkennbar, die Längsachse scheint eine Achse eines kleineren Brechungsexponenten α' zu sein.«

Man kann auch das Gemisch von Neutralester und Dimethylsulfat mit kaltem Wasser versetzen, dann erstarrt der Ester nach einiger Zeit und kann abgesaugt werden.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·2171 *g* Substanz gaben 0·3696 *g* CO_2 und 0·0737 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_5S$
C..........	46·43	46·9
H	3·77	4·3

0·147 *g* Substanz brauchten in der Hitze $^1/_{10}$ normale Kalilauge:

Gefunden	Berechnet
12·57	12·78 *cm*^{3}

Der Neutralester bildet schöne weiße Krystallblättchen, leicht in Benzol, ziemlich leicht in Äther löslich, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Neutralester erhält man auch aus dem neutralen Silbersalz und Jodmethyl.

Das neutrale Silbersalz wurde durch Kochen der Säure mit feuchtem Silberoxyd dargestellt. Es krystallisiert aus kaltem Wasser in weißen Warzen, die sich am Lichte sehr leicht zersetzen, ist nur in sehr viel kaltem Wasser löslich, leicht löslich dagegen in heißem Wasser.

0·1888 *g* Substanz gaben 0·0993 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4O_5SAg_2$
Ag.........	52·5	51·92

12 *g* dieses Silbersalzes wurden mit 30 *g* Jodmethyl vier Stunden am Rückflusskühler gekocht, mit heißem absolutem Äther einigemale extrahiert und vom Jodsilber filtriert. Der Äther wurde im Vacuum abgedunstet und ließ einen Rückstand vom Schmelzpunkte 88 bis 91° zurück.

Da diesmal mit vollkommen trockenem Material gearbeitet wurde, war die fast quantitative Ausbeute an Neutralester (5·5 *g*) leicht erklärlich. Nur eine kleine Fraction (0·5 *g*) wurde beim Umkrystallisieren aus Benzol erhalten, deren Schmelzpunkt ungefähr bei 200° lag, aber wegen der schon früher eintretenden Dunkelfärbung nicht genau bestimmt werden konnte und deren Titrationsresultat es wahrscheinlich machte, dass die Substanz Estersäure sei.

0·0413 *g* brauchten $^1/_{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_5S$
In der Kälte	1·95	1·91 cm^3
Im ganzen	3·75	3·82

α-Estersäure.

Um diese Estersäure in besserer Ausbeute zu erhalten, wurde, wie bei der *m*-Sulfobenzoesäure, das saure Silbersalz mit Jodmethyl in Reaction gebracht.

Das saure Silbersalz, dargestellt durch Kochen der Säure mit der genau berechneten Menge Silberoxyd, krystallisiert in den letzten Fractionen der wässerigen Lösung aus, während die ersten neutrales Silbersalz enthalten. Die Krystalle sind ziemlich groß und durchsichtig, enthalten Krystallwasser, verwittern leicht an der Luft, zersetzen sich aber am Lichte nicht. Sie sind leicht löslich in kaltem Wasser. Da sie schon an der Luft nach kurzer Zeit Wasser verlieren, konnte die Wasserbestimmung nicht genau durchgeführt werden.

0·3231 *g* Substanz verloren bei 100° 0·0228 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $1^1/_2 H_2O$
H_2O	7·05	8·2

0·285 *g* Substanz gaben 0·0925 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5O_5SAg+1^1/_2H_2O$
Ag	32·5	32·1

10 *g* dieses sauren Silbersalzes wurden mit soviel Jodmethyl übergossen, dass das Salz vollkommen damit überdeckt war, und vier Stunden erwärmt. Das Reactionsproduct wurde mehreremale mit heißem Äther extrahiert. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb ein weißer Rückstand vom Schmelzpunkte 80 bis 156°. Dieser wurde rasch mit Wasser gewaschen, um *p*-Sulfobenzoesäure zu entfernen, und aus heißem Äther umkrystallisiert. Eine ganz geringe Menge Neutralester konnte

daraus isoliert werden. Die überwiegende Menge zeigte nach nochmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 195 bis 196°, ohne sich beim Schmelzen zu zersetzen, während alle unreinen Fractionen unter Zersetzung schmolzen. Aus Äther umkrystallisiert, bildet der Körper kleine weiße Krystalle, ziemlich schwer in heißem Äther, sehr schwer in heißem Benzol löslich, unlöslich in Wasser.

Die Analyse ergab:

0·1440 *g* Substanz gaben 0·2329 *g* CO_2 und 0·046 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_5S$
C	44·11	44·44
H	3·55	3·7

Dieser so erhaltenen Estersäure musste nach der Analogie mit der *m*-Sulfobenzoesäure die Constitution

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\SO_2OCH_3\end{matrix}$$

zugesprochen werden. Sie ist also als *p*-Sulfobenzoe-α-methylestersäure zu bezeichnen.

β-Estersäure.

Die isomere Estersäure konnte am reinsten und am leichtesten durch Verseifung des Neutralesters durch Alkohol erhalten werden.

2 *g* Neutralester wurden mit 20 *g* absolutem Methylalkohol vier Stunden gekocht, der Alkohol im Vacuum entfernt und der Rückstand mit Äther geschüttelt, der den letzten Rest von unverändertem Neutralester aufnahm. Es blieb als hellgelb gefärbter Sirup reine Estersäure zurück, die im Vacuum erstarrte und nach dem Trocknen im Vacuum über Phosphorpentoxyd den Schmelzpunkt 99 bis 100° zeigte.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·1443 *g* Substanz brauchten $^1/_{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_5S$
In der Kälte	5·9	6·68 cm^3
Im ganzen	12·76	13·36

0·1705 *g* Substanz gaben 0·2767 *g* C_2O und 0·0582 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_5S$
C	44·25	44·44
H	3·8	3·7

Diese β-Estersäure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther.

Ihr Silbersalz wurde dargestellt durch Fällen einer concentrierten wässerigen Lösung mit Silbernitrat.

0·3272 *g* Substanz gaben 0·1115 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7O_5SAg$
Ag	34·08	34·4

Das Natriumsalz wurde ebenso dargestellt durch Fällen mit concentrierter Kochsalzlösung.

Dieselbe Estersäure erhielten wir auch noch analog den Resultaten bei der *m*-Sulfobenzoesäure bei folgenden Versuchen:

10 *g* Säure wurden mit 100 *g* Methylalkohol acht Stunden gekocht, nach dem Entfernen des Alkoholes der Rückstand mit heißem Äther gereinigt und ein Theil zur Identificierung titriert.

0·0572 *g* Substanz brauchten $^1/_{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_5S$
In der Kälte........	2·85	2·65 cm^3
Im ganzen.........	5·45	5·30

Ausbeute: 9·5 *g* Estersäure.

10 *g* Säure wurden in 100 *g* absolutem Methylalkohol gelöst und vier Stunden Chlorwasserstoffgas unter Erwärmen am Wasserbade eingeleitet. Der Alkohol wurde im Vacuum abdestilliert und der Rückstand mit heißem Äther gereinigt. Die Ausbeute an Estersäure betrug 10·5 *g*.

Bei der Titration brauchten 0·587 *g* Substanz $^1/_{10}$normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_5S$
In der Kälte........	26·9	27·2 *cm*³
Im ganzen.........	54·7	54·4

7 *g* neutrales Silbersalz wurden mit 10 *g* Jodmethyl und 20 *g* absolutem Methylalkohol sechs Stunden erwärmt, das Jodsilber abfiltriert und aus dem Filtrat der Alkohol im Vacuum entfernt. Nach dem Extrahieren mit heißem Äther bleibt wasserlösliche Estersäure zurück, während etwas freie Säure vom Äther gelöst wird.

Bei der Titration brauchten 0·072 *g* Substanz $^1/_{10}$normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_5S$
In der Kälte........	3·1	3·3 *cm*³
Im ganzen.........	6·6	6·6

Das saure Natriumsalz, im Rohre mit Jodmethyl auf 150° erhitzt, reagiert gar nicht.

Dieses saure Natriumsalz, durch Ausfällen einer Säurelösung mit concentrierter Kochsalzlösung erhalten, gab beim Umkrystallisieren aus Wasser schöne, glasglänzende, beständige Krystalle, über die Herr Dr. K. Hlawatsch Folgendes mittheilt:

»Krystallform des sauren parabenzoesulfosauren Natrons.

Die Krystalle sind meist säulenförmig entwickelt und ihre Längsaxe für die Messung als Prismenzone gewählt.

Zur Rechnung wurden die Messungen an zehn der besten Krystalle verwendet, von denen einer auf beiden Seiten gut entwickelt war und darum auf beiden Seiten gemessen wurde. Im ganzen resultieren also 11 Messungsreihen, deren Durchschnittsresultate in folgender Tabelle, verglichen mit den berechneten Werten wiedergegeben sind. Die zur Rechnung einbezogenen Flächen sind mit * bezeichnet. Aus den Werten der Prismenzone, für die $\rho = 90°$ anzunehmen ist, wurde durch

Abgleichung $\frac{p_0}{q_0}$ und ν berechnet, aus den Werten der beiden häufigsten, größten und relativ besten Kopfflächen unter Zuhilfenahme der Resultate der Prismenzone die Werte p_0, q_0, λ, μ und die Hilfselemente x_0, y_0, d, φ_0, ρ_0.

Krystallsystem: Triklin, pinakoidale Classe.

a	α	p_0	λ	x_0	d
0·6724	87° 50·9'	0·5013	92° 00' 28"	—0·03557	0·04993
b	β	q_0	μ	y_0	δ
1	92° 02·3'	0·3371	88° 06' 52"	—0·03504	134° 34·3'
c	γ	r_0	ν	h	—
0·3364	94° 16·5'	1	85° 47' 48"	0·99875	

Nummer	Buchstabe	Symbol		Gemessene Winkel		Berechnete		Mittlerer Fehler		Anzahl der beobachteten Flächen
		Goldschmidt	Miller	φ	ρ	φ	ρ			
1	*b	0∞	010	00°00'	89°58'	00°00'	90°00'	Ausgangspunkt	04'	22
2	*a	$\infty 0$	100	85°44·5'	89°59½'	85°47·8'	90°00'	9'	1'	21
3	c	0	001	128°54'	2°38'	134°34·3'	2°51·7'	—	—	1
4	*m	∞	110	53°15'	89°59'	53°10·6'	90°00'	4½	1'	21
5	*n	$\infty\overline{\infty}$	$1\bar{1}0$	121°02'	90°00'	120°57·6'	90°00'	5'	1'	17
6	l	$\infty\bar{2}$	$1\bar{2}0$	142°03'	89°59'	141°53·5'	90°00'	18'	1'	7
7	p	1	111	56°16'	32°43'	57°40·9'	32°23·6'	—	—	2
8	*o	$1\bar{1}$	$1\bar{1}1$	122°01½'	32°19½'	122°03½'	32°19·2'	12'	6½	11
9	s	$\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}1$	-130°23'	32°11'	-131°21·8'	31°46·6'	—	—	1
10	*r	$\bar{1}1$	$\bar{1}11$	- 60°18'	+28°10½'	60°15·5'	28°10·1'	7½'	20'	9
11	ρ	$\frac{\bar{1}}{4}\ \frac{1}{4}$ (?)	$\bar{1}14$	- 67°30'	5°55'	- 65°52·7'	5°36·2'	zw. 64°48' und 73°07'	7°40' bis 3°07'	3(?)

Gerechnete Kantenwinkel.

Buchstabe	Symbol	Winkel	Buchstabe	Symbol	Winkel
a : *b*	100 : 010	85°47·8'	*c* : *o*	001 : $1\bar{1}1$	29°52'
b : *c*	010 : 001	92°00·5'	*c* : *s*	001 : $\bar{1}\bar{1}1$	32°05·8'
a : *c*	100 : 001	88°06·9'	*c* : *r*	001 : $\bar{1}11$	30°56·5'
b : *m*	010 : 110	53°10·6'	*a* : *p*	100 : 111	61°48·1'
$\bar{b}$: *n*	$0\bar{1}0$: $1\bar{1}0$	59°02·4'	*a* : *o*	100 : $1\bar{1}1$	64°49'
b : *p*	010 : 111	73°21·4'	$\bar{a}$: *s*	$\bar{1}00$: $\bar{1}\bar{1}1$	65°11·1'
$\bar{b}$: *o*	$0\bar{1}0$: $1\bar{1}1$	73°30·9'	$\bar{a}$: *r*	$\bar{1}00$: $\bar{1}11$	66°56·7'
$\bar{b}$: *s*	$0\bar{1}0$: $\bar{1}\bar{1}1$	69°38·1'	*m* : *o*	110 : $1\bar{1}1$	78°53·6'
b : *r*	010 : $\bar{1}11$	76°27·4'	*p* : *n*	111 : $1\bar{1}0$	78°03·6'
c : *n*	001 : $1\bar{1}0$	87°18·1'	*r* : $\bar{m}$	$\bar{1}11$: $\bar{1}\bar{1}0$	79°10·7'
c : *m*	001 : 110	89°34·4'	*s* : $\bar{n}$	$\bar{1}\bar{1}1$: $\bar{1}10$	80°47·9'
c : *p*	001 : 111	31°40·3'			

Zu diesen Resultaten sei bemerkt: Betrachtet man den Krystall, wie er schematisch in Fig. 2 abgebildet ist, so würde man zunächst *o* als Basis, *n* als vorderes Pinakoid ansehen. In der gewählten Aufstellung tritt jedoch die Annäherung an höhere Symmetrie (monosymmetrisch) besser hervor, die Fläche *l* erhält einen einfacheren Index. Um die bei dem monoklinen System übliche Aufstellung zu erhalten, müssten die Axen *b* und *c* vertauscht werden; allein dies widerspricht nicht nur in crasser Weise der Gewohnheit, die längste Axe als *b* zu nehmen, sondern sie beeinträchtigt auch die Übersichtlichkeit der Flächenvertheilung. Auch die unten zu besprechenden optischen Verhältnisse unterstützen diese Aufstellung nicht.

Der Index der Fläche *ρ* ist unsicher. Die Fläche ist stets sehr schmal, das Signal stark verzerrt und zerstreut, nur mit Verkleinerung einstellbar. Die einzelnen Messungen können ebensogut auch drei verschiedenen Flächen angehören, welche den Indices $\frac{\bar{1}}{3}\frac{1}{3}$, $\frac{\bar{1}}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{\bar{1}}{6}\frac{1}{6}$ entsprechen, was auf eine

weitgehende Complication hindeutet, wie sie ja in der Nähe der Pinakoide nicht selten ist. Die Basis *c* ist an keinem Krystall ausgebildet; die Messung bezieht sich auf eine Bruchfläche, auf der Andeutungen einer Spaltbarkeit nach *c* zu sehen waren, daher auch die sehr schlechte Übereinstimmung mit der Rechnung.

Den Habitus der Krystalle gibt Fig. 2; Fig. 1 ist die stereographische Projection.

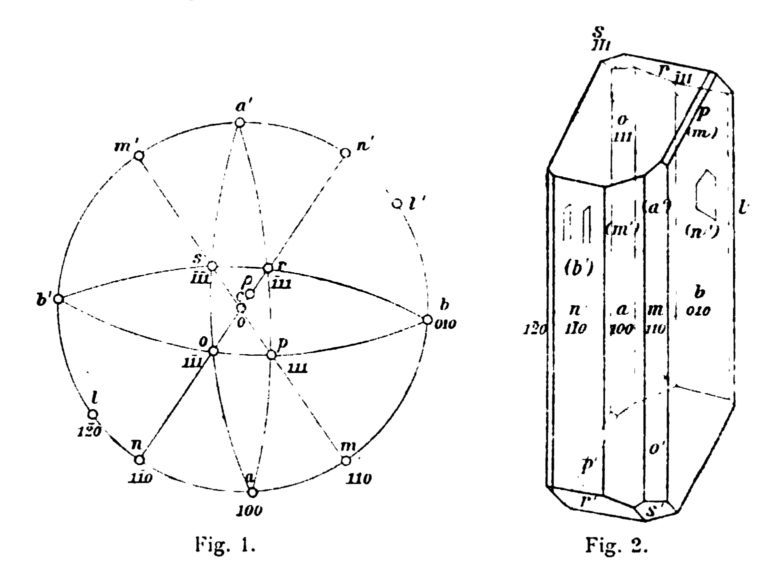


Fig. 1. Fig. 2.

Unter den Krystallen, die gemessen wurden, befand sich auch ein Zwilling. Derselbe ist charakterisiert dadurch, dass die Verticalaxen der beiden Individuen einen Winkel von circa 80° miteinander bilden; die Fläche *m* ist beiden angenähert gemeinsam. Da die Enden der Krystalle nicht genau parallel den Theilen an der Verwachsungsstelle waren, so konnte das Zwillingsgesetz nicht mit Sicherheit erkannt werden; die Construction[1] führte auf eine Fläche (362) als Zwillingsebene. Die Messungen wurden wie die vorigen am Goldschmidt'schen Goniometer ausgeführt.

---

[1] V. Goldschmidt, Über Projection, S. 77, Aufg. 83. Berlin. Springer, 1888.

Physikalisches Verhalten.

Einige der Krystalle zeigen auf den Flächen *n* (1$\bar{1}$0) Ätzfiguren in Form länglicher Striche, auf *b* (010) solche in Form von halb abgeschnittenen Sechsecken (siehe Fig. 2). Die ersteren finden sich in der Regel auf beiden Flächen (1$\bar{1}$0) und ($\bar{1}$10) in gleicher Weise, letztere häufig nur auf der einen Fläche, während auf der anderen krumme Wachsthumslinien sich zeigen. Da *b* aber diejenige Fläche ist, auf der die Krystalle meist aufliegen, so dürfte dies der Grund jener Asymmetrie sein. In der That fand sich auch auf einer solchen Fläche eine vereinzelte Ätzfigur, die mit jenen der Gegenfläche identisch ist.

Spaltbar sind die Krystalle deutlich nach *a* (100); Spuren einer Spaltbarkeit nach *c* (001), wurden, wie oben bemerkt, am Goniometer constatiert.

Die optische Untersuchung ließ sich nicht so weit durchführen als beim meta-benzoesulfosauren Natron. Spaltblättchen nach *a* zeigen eine Auslöschungsschiefe gegen *c* von circa 8°; sie sind jedoch zu unvollkommen, um eine weitere Untersuchung zuzulassen. Die Doppelbrechung ist sehr stark, weshalb versucht wurde, durch Umkrystallisieren aus Wasser dünnere Kryställchen zu erhalten. Dabei wurde beobachtet, dass beim Krystallisieren aus reinem Wasser neben einzelnen Nadeln des hier beschriebenen Salzes der Mehrzahl nach ziemlich gut rechtwinkelige, tafelförmige Krystalle anschießen, die ⊥ auf ihre Fläche eine + Bissectrix mit ziemlich großem Axenwinkel und bedeutend schwächerer Doppelbrechung austreten lassen. Dieses Verhalten ähnelt sehr jenem des neutralen Salzes, dessen Krystalle leider nicht messbar waren. Bei Zusatz von NaCl krystallisierte das saure Salz in kleinen Nadeln und Tafeln nach *b* vorwiegend aus (Orientierung nach den ebenen Winkeln der Kanten). Diese Kryställchen zeigen hohe Interferenzfarben. Sie besitzen eine Auslöschung $\mathfrak{a}' : c =$ circa 19° im spitzen Winkel $bm : bo$; die Flächennormale scheint in der Umgebung der optischen Normale zu liegen.

Die Fläche *n* (1$\bar{1}$0) zeigt fast gerade Auslöschung. Außerhalb des Gesichtsfeldes tritt eine Bissectrix aus; die Trace der Axenebene ist ungefähr parallel der Längsrichtung. Schneidet

man Stückchen angenähert ⊥ auf die Prismenzone, so bekommt man in einzelnen Fällen (je nach der Bruchfläche) eine schief austretende optische Axe oder, ebenfalls sehr schief, eine Mittellinie. Die Orientierung ist bei den so erhaltenen Präparaten nicht erkennbar; der optische Charakter der Bissectrix soll nach den Beobachtungen auf (010) negativ sein.«

Verseifung des Neutralesters durch Wasser.

Auch bei der Halbverseifung des *p*-Sulfobenzoesäuredimethylesters wurden der *m*-Sulfobenzoesäurereihe analoge Resultate erhalten. Nur ist der Neutralester der *p*-Sulfobenzoesäure noch beständiger gegen kaltes Wasser als der der isomeren *m*-Säure.

2 *g* Neutralester wurden mit 10 cm^3 Wasser zehn Minuten gekocht und das Wasser im Vacuum abgedunstet. Der Rückstand gab an Äther bei wiederholtem Auskochen nur sehr wenig Substanz ab, die überdies mit dem unlöslichen identisch zu sein schien.

Das in Äther Unlösliche war dem Schmelzpunkte nach ein Gemisch von Säure und Estersäure. Da dieses Gemisch mit Äther ausgekocht war, konnte diese Estersäure nur β-Estersäure sein.

0·1128 *g* Substanz brauchten $^1/_{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_5S$	Berechnet für $C_7H_6O_5S$
In der Kälte	7·1	5·2	11·2 cm^3
Im ganzen	10·6	10·4	11·2

Vergleich mit der Veresterung der *m*-Sulfobenzoesäure.

Die Ergebnisse bei der Esterification der *p*-Sulfobenzoesäure waren, wie durch die obigen Versuche bewiesen wurde, vollkommen mit denen der *m*-Sulfobenzoesäurereihe übereinstimmend.

Dagegen zeigen die sauren und Neutralester in ihren Löslichkeitsverhältnissen einige Unterschiede, die in folgender Tabelle zum Ausdrucke kommen:

	p-Sulfobenzoesäure			*m*-Sulfobenzoesäure		
	Neutral-ester	β-Ester-säure	α-Ester-säure	Neutral-ester	β-Ester-säure	α-Ester-säure
Wasser	unl.	ll.	unl.	unl.	ll.	unl.
Alkohol	wl.	ll.	l.	ll.	ll.	l.
Äther	l.	unl.	wl.	ll.	unl.	ll.
Benzol	warm ll.	unl.	wl.	warm ll.	unl.	warm ll.
Chloroform ..	l.	swl.	wl.	ll.	wl.	warm ll.

Es bedeutet »ll.« leicht löslich, »l.« löslich, »wl.« wenig löslich.

Die Schmelzpunkte der Ester der *p*-Sulfobenzoesäure sind durchwegs höher als die der entsprechenden *m*-Verbindungen, entsprechend der in den meisten Fällen geltenden Regel, dass die *p*-Verbindung den höchsten Schmelzpunkt besitzt.

IV: *o*-Nitro-*p*-sulfobenzoesäure.

Um den Einfluss von negativierenden Substituenten auf die Esterbildung zu beobachten, wurde auch die Esterificierung der *o*-Nitro-*p*-sulfobenzoesäure unternommen.

Diese Säure, die Hart[1] durch Sulfurieren und darauffolgende Oxydation von *o*-Nitrotoluol erhalten hat, wurde aus der *p*-Toluolsulfosäure dargestellt. Bek[2] hat nachgewiesen, dass sowohl durch Nitrieren der *p*-Toluolsulfosäure, als auch durch Sulfurieren des *o*-Nitrotoluols in der Hauptmenge die gleiche Säure entsteht, die also nur die Constitution einer *o*-Nitro-*p*-toluolsulfosäure besitzen kann. Durch Oxydation dieser Säure mit Kaliumpermanganat und Reinigung des sauren Kalisalzes der *o*-Nitro-*p*-sulfobenzoesäure nach Hart haben wir reines Ausgangsmaterial erhalten.

---

[1] Amer. Chem. Journ., I, 352 (1879).

[2] Zeitschr. für Chemie, 1869, 210; siehe auch Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm., *155*, 19 (1870); Hart, Amer. chem. journ., *1*, 352 (1879).

Das saure Kalisalz krystallisiert aus salzsaurer Lösung in schönen, sehr langen Säulen.

Die freie Säure scheint nicht sehr beständig zu sein, da schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade und bei den meisten Reactionen ein schwacher Geruch nach Stickoxyden auftritt.

o-Nitro-*p*-sulfobenzoesäuredimethylester.

10*g* Säure wurden mit 20*g* Dimethylsulfat acht Stunden im Wasserbade erhitzt, das Reactionsproduct in Wasser gegossen und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers krystallisiert aus dem öligen Rückstande bei Temperaturen unter 0° oder beim Stehen mit Wasser Neutralester in schönen weißen Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol constant den Schmelzpunkt 86 bis 87° zeigen. Über ihre Krystallform theilt Herr Dr. K. Hlawatsch Folgendes mit:

»Neutraler Methylester der Ortho-nitro-para-Sulfobenzoesäure.

Von den Krystallen wurden acht gemessen und aus den Messungen durch Ausgleich der Coordinaten x und y[1] der verschiedenen Kopfflächen einerseits, anderseits des Verhältnisses $\frac{p_0}{q_0}$ die Elemente berechnet.

Die Krystalle sind theils säulenförmig nach der Prismenzone, theils tafelförmig nach einer Prismenfläche entwickelt, wobei jedoch die Längendimension vorwiegt. Ein Krystall war ziemlich isometrisch ausgebildet. Sie sind deutlich spaltbar nach dem Prisma *m*.

In folgenden Tabellen sind die Elemente, die gemessenen und berechneten Positionswinkel und einige wichtigere berechnete Kantenwinkel zusammengestellt.

Krystallsystem: Monoklin. Classe: Sphenoidisch (?).

---

[1] V. Goldschmidt, Zeitschr. für Kryst., 1893, XXI, S. 222 und Winkeltabellen, S. 29. Berlin. Jul. Springer, 1897.

Elemente.

$a = 1 \cdot 1574$	$b = 1$	$c = 0 \cdot 7748$	$\beta = 97° 50 \cdot 8'$
$p_0 = 0 \cdot 6694$	$q_0 = 0 \cdot 7475$	$\frac{p_0}{q_0} = 0 \cdot 8722$	$\mu = 82° 09 \cdot 2'$

Positionswinkel.

Nummer	Buchstabe	Symbol Gold-schmidt	Symbol Miller	Anzahl der beobachteten Flächen	φ Gemessen	φ Berechnet	Mittlerer Fehler in Minuten	ρ Gemessen	ρ Berechnet	Mittlerer Fehler in Minuten
1	*b*	0∞	010	2	179°46½'	180°00'	13½	89°53'	90°00'	7
2	*c*	0	001	7	90°02'	90°00'	14½	7°49·5'	7°50·6'	9
3	*m*	∞	110	32	41°06·2'	41°05·7'	4	90°00'	90°00'	1
4	*f*	20	201	7	90°06·7'	90°00'	16½	56°17'	56°07·3'	9
5	*d*	$\bar{1}$0	$\bar{1}$01	7	90°01·5'	90°00'	51(!) (7)	28°27'	28°16·6'	7½[1]
6	*e*	$\bar{2}$0	$\bar{2}$01	4	89°59·4'	90°00'	5	50°31·9'	50°30·8'	6½
7	*g*	01	011	6	10°04·2'	10°05·2'	5	38°11·7'	38°12·1'	6½
8	*p*	$\bar{1}$1	$\bar{1}$11	7	34°47·7'	34°46·3'	14½	43°20·8'	43°19·6'	4½

Berechnete Kantenwinkel.

Buchstabe	Symbol	Winkel	Buchstabe	Symbol	Winkel
m : *m'*	110 : 1$\bar{1}$0	97°48·6'	*m* : *g*	110 : 011	59°59·4'
m : *c*	110 : 001	84°51'	*m'''* : *g*	$\bar{1}$10 : 011	67°10·2'
m : *f*	110 : 201	56°55·5'	*c* : *f*	001 : 201	48°16·7'
m''' : *d*	$\bar{1}$10 : $\bar{1}$01	71°51·4'	*c* : *d*	001 : $\bar{1}$01	36°07·2'
m''' : *e*	$\bar{1}$10 : $\bar{2}$01	59°31'	*c* : *e*	001 : $\bar{2}$01	58°21·4'
m''' : *p*	$\bar{1}$10 : $\bar{1}$11	49°21·7'	*c* : *g*	001 : 011	37°30·4'
m : *p*	110 : $\bar{1}$11	80°21·3'	*d* : *p*	$\bar{1}$01 : $\bar{1}$11	34°18·4'

[1] Die Abweichung im Winkel φ beträgt bei den schlechteren Krystallen mehrere Grade; die eingeklammerte Ziffer neben 51 ist der mittlere Fehler der besseren Krystalle.

Fig. 3 gibt die stereographische Projection, Fig. 4 das (idealisierte) Bild der Krystalle. Dabei wurde auf die Zugehörigkeit zur sphenoidischen Classe keine Rücksicht genommen. Die niedere Symmetrie gibt sich dadurch zu erkennen, dass an manchen Krystallen das Klinodoma, die Pyramide oder das (im ganzen seltene) Klinopinakoid nur auf einer Seite der Axe *b* auftritt oder auf den beiden Seiten ungleich entwickelt ist. Auch die

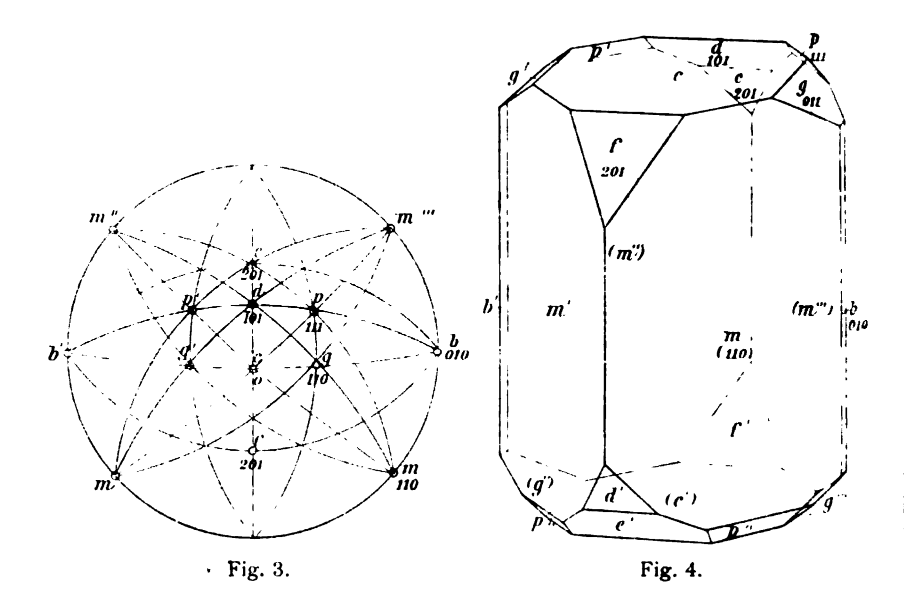


Fig. 3. Fig. 4.

Ätzerscheinungen auf den Prismenflächen deuteten darauf hin indem zu beiden Seiten der einen Klinopinakoidfläche deutliche asymmetrische Ätzfiguren zu sehen waren (entsprechend der Drehaxe gestellt), auf den beiden anderen keine. Mit Wasser, in dem die Substanz allerdings nicht sehr leicht löslich zu sein scheint, konnte der Verfasser auch keine Ätzfiguren auf diesen Flächen erzeugen.

Optisch ließ sich die Substanz leider nicht näher untersuchen. Durch *m* konnte im convergenten Lichte keine deutliche Interferenzfigur gesehen werden. Schnitte in der Orthodomenzone misslangen. *m* zeigt eine Auslöschungsrichtung von circa 14° gegen *c*, deren Charakter nicht bestimmt werden konnte, da die nur deutliche Spaltbarkeit nicht gestattete,

genügend dünne Blättchen herzustellen. Die Doppelbrechung ist jedenfalls sehr hoch.«

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·1860 *g* Substanz gaben 0·2633 *g* CO_2 und 0·0505 *g* H_2O.
0·3300 *g* Substanz gaben 19·5 *cm*³ Stickstoff bei der Temperatur von 16° und dem Drucke von 741 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9O_7NS$
C	38·61	39·27
H	3·02	3·27
N	6·72	5·09

0·1092 *g* Substanz brauchten $^1/_{10}$ normale Kalilauge beim Kochen:

Gefunden	Berechnet
9·1	7·89 *cm*³

Der Neutralester ist leicht löslich in Äther und heißem Benzol, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Kochen mit Alkohol führt ihn analog den Neutralestern der früher untersuchten Sulfobenzoesäuren in Estersäure über.

o-Nitro-*p*-sulfobenzoe-β-methylestersäure.

$$C_6H_3\begin{cases}COOCH_3 & \\ NO_2 & o \\ SO_2OH & p\end{cases}$$

1 *g* Neutralester wurde mit 10 *g* absolutem Methylalkohol acht Stunden gekocht und der Alkohol im Vacuum verdunstet. Der sirupöse Rückstand wurde zur Entfernung von unverändertem Neutralester mit Äther gewaschen und im Vacuum nach einigen Tagen zum Erstarren gebracht. Das strahlig krystallinische Erstarrungsproduct zeigte den Schmelzpunkt 95 bis 97°.

Obwohl die Substanz im Vacuum über Phosphorpentoxyd zur Gewichtsconstanz gebracht wurde, ließ sich nicht alles Wasser entfernen. Die Verbrennung stimmt auf $C_8H_7O_7SN + 2H_2O$.

0·2027 *g* Substanz gaben 0·2395 *g* CO_2 und 0·0693 *g* H_2O.
0·1744 *g* Substanz gaben 0·2020 *g* CO_2 und 0·0545 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
C	32·22	31·59	32·3
H	3·8	3·47	3·7

0·065 *g* Substanz brauchten $^1/_{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_8H_7O_7SN$	$C_8H_7O_7SN+2H_2O$
In der Kälte	2·4	2·49	2·19 *cm*³
Im ganzen	5·3	4·98	4·38

Diese Estersäure ist ziemlich hygroskopisch, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther und fast gar nicht in Benzol. Ihre Constitution als

$$C_6H_3 \begin{matrix} COO\,CH_3 \\ NO_2\,o \\ SO_2OH\,p \end{matrix}$$

lässt sich ebenso begründen wie bei der Estersäure der *m*-Sulfobenzoesäure.

Sie kann auch durch bloße Einwirkung von Alkohol auf die freie Säure erhalten werden.

3 *g* Säure wurden mit 50 *g* absolutem Methylalkohol acht Stunden gekocht. Nach vollkommener Entfernung des Alkohols über Schwefelsäure scheidet sich etwas freie Säure aus, während die Estersäure als Sirup zurückbleibt, der erst im Vacuum erstarrt.

Titration: 0·057 *g* Substanz brauchten $^1/_{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_8H_7O_7NS$	$C_8H_7O_7SN+2H_2O$
In der Kälte	2·3	2·18	1·92 *cm*³
Im ganzen	4·6	4·37	3·84

o-Nitro-*p*-sulfobenzoe-α-methylestersäure.

Um die isomere Estersäure zu erhalten, wurde die Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Silbersalz der *o*-Nitro-*p*-sulfobenzoesäure untersucht.

Das saure Silbersalz lässt sich leicht darstellen durch Kochen der freien Säure mit der berechneten Menge feuchten Silberoxydes. Zur Reinigung kann man es aus wenig Wasser umkrystallisieren.

0·206 *g* Substanz gaben 0·0808 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4O_7SNAg$
Ag	25·52	30·51

4 *g* dieses Salzes wurden mit Jodmethyl übergossen. Es trat zwar keine heftige Reaction, aber starke Jodausscheidung ein, die wohl auf den Einfluss der Nitrogruppe zurückzuführen ist. Deshalb musste auf ein Erwärmen des Gemisches verzichtet werden. Nach 24 Stunden wurde es mit Benzol ausgekocht und die durch Jod stark gefärbte Benzollösung mit wenig concentrierter Schwefligsäurelösung entfärbt. Nach dem Abdunsten des Benzols blieb ein Rückstand, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel den Schmelzpunkt 140 bis 142° zeigte. Die unreinen Fractionen schmolzen unter Zersetzung.

Die Verbrennung gab folgende Zahlen:

0·1244 *g* Substanz gaben 0·1662 *g* CO_2 und 0·033 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7O_7SN$
C..........	36·43	36·78
H	2·70	2·68

Diese α-Estersäure ist ziemlich leicht in Äther und heißem Benzol löslich, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Verseifung des Neutralesters durch Wasser.

Die Verseifung des Neutralesters durch Wasser verlief glatter als bei den nicht substituierten Sulfobenzoesäuren.

2 *g* Neutralester wurden mit 10 *g* Wasser bis zum vollständigen Verschwinden des öligen Esters gekocht. Die Lösung

wurde im Vacuum von Wasser befreit und mit Äther geschüttelt. Dieser nahm nur eine sehr geringe Menge unveränderten Neutralesters auf, während die wasserlösliche Hauptmenge vom Schmelzpunkte 90 bis 94° bei der Titration sich als fast reine β-Estersäure erwies.

0·101 *g* Substanz brauchten $^1/_{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_8H_7O_7SN$	$C_8H_7O_7SN + 2H_2O$
In der Kälte	3·85	3·87	3·40 *cm*³
Im ganzen	7·65	7·74	6·8

V. Schlussbemerkungen.

Über die Bildung der isomeren Estersäuren von Sulfobenzoesäuren lässt sich allgemein sagen, dass sie in der Hauptsache durch die specifische Verschiedenheit der Sulfo- und der Carboxylgruppe (insbesondere durch die verschiedene Beständigkeit der betreffenden Ester und Chloride gegen Wasser und Alkohol) bestimmt wird, wie dies ja auch zu erwarten war.[1] Die Einwirkung von Jodmethyl auf saure Salze, deren Ergebnis nicht unter diesem Gesichtspunkte vorhersehbar war, fügt sich der von Wegscheider[2] aufgestellten Regel, dass bei dieser Reaction die stärker saure Gruppe verestert wird. Es ist dies die einzige bisher aufgefundene Reaction, welche die an der Sulfogruppe veresterte Estersäure liefert. Die Einwirkung von Alkohol auf die Anhydride von Sulfocarbonsäuren, welche an unserem Versuchsmateriale nicht untersucht werden konnte, muss mindestens bei höheren Temperaturen wegen der Unbeständigkeit der Sulfosäureester gegen Alkohole zu den Estersäuren mit freier Sulfogruppe führen, wenn auch vielleicht als Zwischenproducte die isomeren Estersäuren entstehen. Mit

[1] Es soll übrigens die Möglichkeit nicht als ausgeschlossen bezeichnet werden, dass durch geeignete Versuchsbedingungen, insbesondere bei niederen Temperaturen, der Einfluss der Einwirkung von Alkohol auf Sulfonsäureester zurückgedrängt und dadurch ein anderer Reactionsverlauf erreicht werden kann.

[2] Monatshefte für Chemie, XVI, 133 (1895); XVIII, 630, 632 (1897).

dieser Annahme steht die Beobachtung von M. Druck Sohon[1] im Einklange.

Zum Schlusse erlauben wir uns, Herrn Dr. K. Hlawatsch für die Ausführung der im vorstehenden mitgetheilten krystallographischen Untersuchungen unseren besten Dank zu sagen.

[1] Chem. Centralblatt, 1898, I, 1105.

Über die Einwirkung von Wasser auf Dibromide und Dichloride der Olefine

von

W. Froebe und **A. Hochstetter.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1902.)

Über Aufforderung des Herrn Hofrathes Prof. Ad. Lieben unternahmen wir es, die Einwirkung von Wasser auf einige Dibromide und Dichloride der Olefine zu studieren.

Amylenbromid.

In das von Kahlbaum bezogene, sogenannte käufliche Amylen (aus Fuselöl und Zinkchlorid) wurde unter Kühlung auf —20° die berechnete Menge Brom langsam eintropfen gelassen, das Product mit Wasser unter Zusatz von etwas Ätzkali gewaschen, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum fractioniert. Es resultierten:

Monobromid ....Siedepunkt 34° bei 20 *mm*,
Dibromid .... » 73° bei 17 ½ *mm*,
Tribromid .... » 120 bis 128° bei 17 ½ *mm*.

Eine im Dibromid nach Carius vorgenommene Brombestimmung ergab:

0·38975 *g* Bromid lieferten 0·6336 *g* AgBr ......69·17% Br,
berechnet für $C_5H_{10}Br_2$ ....69·54% Br.

Kochen mit Wasser.

50 *g* dieses Dibromides wurden mit der 35fachen Menge Wassers am Rückflusskühler bei gewöhnlichem Drucke

40 Stunden bis zur vollständigen Zersetzung gekocht. Aus der erhaltenen wässerigen Lösung wurde ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl zunächst abdestilliert, über Chlorcalcium getrocknet und fractioniert. Es zeigte einen Siedepunkt von 92 bis 94° bei gewöhnlichem Drucke, gab eine feste Bisulfitverbindung, die Jodoformreaction und ein Oxim. Ammoniakalische Silberlösung reducierte es nicht. Der Körper war identisch mit dem von Niederist[1] auf demselbem Wege erhaltenen, welchen später Nägeli[2] als Methylisopropylketon erkannte. Um nun zu untersuchen, ob sich nicht neben dem genannten Körper eventuell auch ein mehrwertiger Alkohol gebildet hat, wurde die zurückbleibende wässerige Lösung mit Bleioxyd neutralisiert, filtriert und im Vacuum concentriert. Die restierende dickliche Flüssigkeit wurde in Alkohol aufgenommen, vom restlichen Bromblei filtriert. Nach Abdunsten des Alkohols blieben als Rückstand wenige Tropfen einer sirupdicken, nach Bärenzucker riechenden und schmeckenden Flüssigkeit, deren Menge jedoch zu eingehenderen Untersuchungen sich als zu gering erwies.

Da es nicht ausgeschlossen sein mochte, dass das entsprechende Dichlorid sich beim Kochen mit Wasser anders verhalten würde, beziehungsweise dieselben Reactionsproducte, aber in anderen Mengenverhältnissen liefern würde, stellten wir aus dem Amylen derselben Provenienz das analoge

Amylenchlorid

durch Einleiten von Chlor in auf —20° gekühltes Amylen dar. Das erhaltene Product wurde ebenso wie das bei der Bromierung erhaltene behandelt und erwies sich bei der fractionierten Destillation im Vacuum als ein Gemenge von Monochlorid in bedeutender Menge, Dichlorid Siedepunkt 45 bis 50° bei 15 *mm* (der Hauptmenge nach), ferner höheren Substitutionsproducten in kaum nennenswerter Menge. Eine Chlorbestimmung im Dichlorid nach Carius ergab:

[1] Annalen, *196*, 360.

[2] Berl. Ber., *16*, 2983.

0·3312 *g* Chlorid lieferten 0·6696 *g* AgCl ....49·99% Cl.
berechnet für $C_5H_{10}Cl_2$ ....50·31% Cl.

Kochen mit Wasser.

32 *g* Dichlorid wurden mit der 35fachen Menge Wassers bis zur vollständigen Zersetzung 40 Stunden lang gekocht. Die erhaltene wässerige Lösung, wie bei dem Dibromid behandelt, ergab eine verhältnismäßig geringere Menge von Methylisopropylketon, dagegen nach der Concentration im Vacuum eine etwas größere Menge eines sirupösen Körpers, der bei 190 bis 200° bei gewöhnlichem Drucke überdestillierte.

Welches Glycol, beziehungsweise welches Gemenge von Glycolen wir vor uns hatten, konnten wir auch hier wegen der geringen Menge nicht entscheiden. Ausgeschlossen ist nur Trimethyläthylenglycol, da sich beim Kochen des Trimethyläthylenchlorids mit Wasser kein solches bildet.

Isopropyläthylenbromid.

Dasselbe wurde durch Eintropfen von Brom in das auf —20° gekühlte Isopropyläthylen dargestellt, welch letzteres wir nach den Angaben von Wischnegradsky[1] durch Verseifung des Jodamyls mit alkoholischem Kali und Behandeln des erhaltenen Gemisches von Isopropyläthylen und unsymmetrischem Methyläthyläthylen mit verdünnter Schwefelsäure bei 0° erhielten. Dasselbe siedete bei 21 bis 22° unter gewöhnlichem Drucke.

Aus 70 *g* dieses Amylens erhielten wir nach der Behandlung mit Brom:

20 *g* Monobromid, Siedepunkt 33 bis 34° } bei
170 *g* Dibromid, Siedepunkt 68½ bis 69° } 15 *mm*
30 *g* höhere Substitutionsproducte.

Die Reinheit des in Verwendung gekommenen Dibromids wurde durch eine Bestimmung seines Bromgehaltes nach Carius erwiesen.

---

[1] Annalen, *190*, 353.

0·2495 *g* Bromid lieferten 0·4060 *g* AgBr ....69·23% Br,
berechnet für $C_5H_{10}Br_2$ ....69·54% Br.

Kochen mit Wasser.

170 *g* mussten mit der 30fachen Menge Wassers 60 Stunden lang gekocht werden, ehe sich das Öl vollständig zersetzt hatte. Hierauf wurde zunächst das mit Wasser flüchtige Product abdestilliert, das Destillat durch wiederholte Destillation concentriert und das Öl vom Wasser abgehoben. Über Chlorcalcium getrocknet, zeigte es einen Siedepunkt von 92 bis 94° bei gewöhnlichem Drucke, gab die Jodoform- und die Bisulfitreaction und reducierte ammoniakalische Silberlösung nicht.

4 *g* dieses Öles wurden der Oxydation mittels Chromsäuregemisch unterworfen, die gebildete Säure in vier Fractionen in Freiheit gesetzt und aus der ersten und letzten das Silbersalz bestimmt.

I. Fraction.

0·2955 *g* Silbersalz enthielten 0·1915 *g* Ag = 64·80% Ag.

IV. Fraction.

0·30225 *g* Silbersalz enthielten 0·1942 *g* Ag = 64·25% Ag,
berechnet für $C_2H_3O_2Ag$ = 64·66% Ag.

Das Oxydationsproduct, Essigsäure, wie auch die Reactionen des Körpers weisen auf Methylisopropylketon, von dem wir jedoch nur 6 *g* erhalten hatten. Der übrige Theil des Kochkolbeninhaltes, mit dem auch die mit dem Keton übergegangene Wassermenge wieder vereinigt worden war, wurde mit Pottasche übersättigt und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung, die über geschmolzener Pottasche getrocknet wurde, isolierten wir bei der fractionierten Destillation neben Spuren von unverändertem Bromid einen zähflüssigen Körper, der bei 110 bis 114° bei 15 *mm* destillierte und dessen Elementaranalyse folgende Zahlen ergab: 0·2690 *g* Substanz lieferten 0·278 *g* Wasser und 0·565 *g* CO_2, das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{12}O_2$
H	11·48	11·54
C	57·29	57·69

Aber auch an Glycol betrug die Ausbeute nur ungefähr 3 *g*, und wenn auch ein großer Theil des Ketons dadurch verloren gegangen war, dass sich die Gummipfropfen während des langen Kochens mit Keton vollgesaugt hatten, so war der ganze Verlust damit noch lange nicht zu erklären. Offenbar war ein sehr flüchtiger Körper entwichen, an den wir nicht gedacht hatten. Die Antwort auf diese Frage lieferte uns die analoge Behandlung des Isopropyläthylenchlorids, bei welcher dieser Möglichkeit von vornherein Rechnung getragen wurde.

Isopropyläthylenchlorid.

Kondakow[1] führte die Chlorierung des Isopropyläthylens auch bei +16° unter nahezu ausschließlicher Bildung von $C_5H_{10}Cl_2$ durch. Wir konnten jedoch nur beobachten, dass bei Einwirkung von vorgekühltem Chlor auf das noch in bedeutendem Überschusse vorhandene Amylen selbst bei —16° sich doch eine Entwickelung von Salzsäure geltend machte, weshalb zur Vermeidung von Substitution noch stärker gekühlt wurde. Das schließlich erhaltene getrocknete und destillierte Chlorid erwies sich fast quantitativ als Isopropyläthylenchlorid vom Siedepunkte 142 bis 145°. Die Chlorbestimmung nach Carius ergab:

0·279 *g* Chlorid lieferten 0·5665 *g* AgCl ....50·21% Cl,
berechnet für $C_5H_{10}Cl_2$..........50·31% Cl.

Kochen mit Wasser.

70 *g* dieses Chlorids wurden mit der 30fachen Wassermenge 100 Stunden gekocht. Diesmal legten wir am oberen Ende des Rückflusskühlers eine gekühlte, mit Brom gefüllte Vorlage vor. Nach 100stündigem Erhitzen war das Brom in der Vorlage fast ganz entfärbt und das Dichlorid theilweise

[1] J. B., 1889, 756.

wenigstens zersetzt. Der Versuch wurde unterbrochen und der Inhalt der Vorlage mit kalihältigem Wasser gewaschen, das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und nach Entfernung des Äthers im Vacuum destilliert. Es gieng bei 173 bis 180° und einem Drucke von 20 *mm* über. Der Bromgehalt des Körpers, nach Carius bestimmt, ergab:

0·50275 *g* lieferten 0·9780 *g* AgBr .....83·04% Br,
berechnet für $C_5H_8Br_4$.......82·46% Br.

Erhalten wurden an diesem Tetrabromid 3 *g*. Dieses Resultat lässt wohl mit Recht schließen, dass der vorliegende Körper das von Bruylants[1] beschriebene, bei 275° unter normalem Drucke siedende Tetrabromid des Isopropylacetylens sei, welche Vermuthung dadurch unterstützt wird, das der aus dem Apparate gasförmig entweichende Körper die Eigenschaft zeigte, stark ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines feinblätterigen krystallinischen Niederschlages zu fällen, also ein Homologes des Acetylens war. Der Geruch dieses Körpers war dem des Leuchtgases ähnlich. Nach diesen Ergebnissen dürfte wohl auch der beim Kochen des Isopropyläthylenbromides entgangene, hier aber nachgewiesene Körper als Isopropylacetylen anzusprechen sein.

Aus dem Kochkolben selbst wurde zunächst das mit Wasserdämpfen flüchtige Öl übergetrieben, aus dem Destillate isoliert, während das Wasser des letzteren wieder in den Kolben zurückgegossen wurde. Das Öl selbst, ungefähr 60 *g*, erwies sich als unverändertes Dichlorid (Siedepunkt 140 bis 145°), welchem, nach dem Geruch zu schließen, Spuren von Methylisopropylketon beigemengt waren. Weiters extrahierten wir aus dem mit Pottasche übersättigten Kolbeninhalt mittels Äther eine dickliche Flüssigkeit, die bei 120 bis 130° bei 17 *mm* siedete. Zu einer verlässlichen Analyse waren leider auch hier nicht genügende Mengen vorhanden. Da aber bei dem analogen Bromide die Bildung von Methylisopropylketon und Glycol nachgewiesen werden konnte,

[1] Berl. Ber., 8, 407.

so scheint uns über die Natur obenerwähnter nicht analysierter Reactionsproducte kein Zweifel zu herrschen.

Bei dem Isopropyläthylenbromid, beziehungsweise -chlorid, hatten wir somit durch Kochen mit Wasser erhalten:

1. Aus 170 *g* Bromid nach 60 Stunden·

   6 *g* Methylisopropylketon,
   3 *g* Isopropyläthylenglycol,
   x g Isopropylacetylen (?),
   Spuren unveränderten Bromids.

2. Aus 70 *g* Dichlorid nach 100 Stunden:

   Spuren von Methylisopropylketon,
   » » Isopropyläthylenglycol,
   0·5 *g* Isopropylacetylen,
   60 *g* unverändertes Dichlorid.

Aus dem Isopropylacetylen könnte nun das Keton entstanden sein, entweder auf dem Wege über ein Dichlorid oder durch directe Wasseranlagerung an das Isopropylacetylen.

Eine andere Möglichkeit der Entstehung dieser Körper wäre die, dass sich intermediär Monohalogenamylen bildet, aus dem einerseits mit Wasser Keton, anderseits durch Abspaltung eines Molecüls Salzsäure Isopropylacetylen entstehen könnte.

Die Bildung des wenigstens beim Kochen des Isopropyläthylenbromids mit Wasser sicher nachgewiesenen Isopropyläthylenglycols entspricht der Bildungsweise z. B. des Äthylenglycols aus Äthylenbromid oder Trimethylenglycols aus Trimethylenbromid.

Trimethyläthylenbromid.

Diesen Körper stellten wir durch Eintropfen von Brom in das von Kahlbaum bezogene, auf —20° gekühlte, reine Trimethyläthylen vom Siedepunkte 36° dar. Wir erhielten neben ganz geringen Mengen niedriger und höher siedender Körper das bei 61 bis 64° (Druck 17 *mm*) siedende Dibromid, dessen Brombestimmung nach Carius folgendes Resultat ergab:

0·2545 *g* Dibromid lieferten 0·4144 *g* AgBr . . . . . . 69.29% Br,
berechnet für $C_5H_{10}Br_2$ . . . . 69·54% Br.

Kochen mit Wasser.

200 *g* dieses Dibromids wurden mit der 35fachen Menge Wassers 36 Stunden bis zur vollständigen Zersetzung des Dibromids gekocht. Das flüchtige, mit Wasserdämpfen übergehende Product wurde abdestilliert, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und fractioniert. Es zeigte einen Siedepunkt von 92 bis 94°, gab eine Bisulfitverbindung, die Jodoformreaction und reducierte ammoniakalische Silberlösung nicht. Die Oxydation mit Chromsäuregemisch gab lediglich Essigsäure. Und zwar wurde die gebildete Säure in fünf Fractionen durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und aus der ersten und fünften das Silbersalz bestimmt.

I. Fraction.

0·2960 *g* Silbersalz enthielten 0·1905 *g* Ag = 64·35% Ag.

V. Fraction.

0·2055 *g* Silbersalz enthielten 0·1320 *g* Ag = 64·23% Ag.
Berechnet für essigsaures Silber = 64·66% Ag.

Trimethyläthylenchlorid.

In das auf —20° gekühlte Amylen leiteten wir einen schwachen, vorgekühlten Chlorstrom. Trotzdem konnte die Abspaltung von Salzsäure, also Substitution, nicht vermieden werden. Thatsächlich erhielten wir bei der fractionierten Destillation zunächst bei 85 bis 86° unter gewöhnlichem Drucke ein Gemisch von gesättigtem und ungesättigtem Monochlorid, dann im Vacuum bei 17 *mm* das von 33 bis 35° übergehende Dichlorid und schließlich das bei demselben Drucke von 71 bis 75° übergehende Trichlorid.

Eine Chlorbestimmung im Dichlorid nach Carius ergab:

1·9625 *g* Dichlorid lieferten 0·399 *g* AgCl ....50·27% Cl,
berechnet für $C_5H_{10}Cl_2$ ....50·31% Cl.

Kochen mit Wasser.

66 *g* dieses Dichlorids wurden mit der 35fachen Menge Wassers 40 Stunden bis zur vollständigen Zersetzung gekocht.

Das mit Wasserdämpfen flüchtige Product wurde abdestilliert, getrocknet und fractioniert. Es siedete bei gewöhnlichem Drucke bei 92 bis 94°, gab eine Bisulfitverbindung, die Jodoformreaction und reducierte die ammoniakalische Silberlösung nicht; es war klar, dass sich hier ebenso wie aus dem Dibromid Methylisopropylketon gebildet hatte.

Aus dem wässerigen Kolbeninhalte konnte mit Äther kein zweiter Körper extrahiert werden, ebenso war auch bei dem vorher behandelten entsprechenden Dibromid ein solcher nicht gefunden worden. Auch war in beiden Fällen die Ausbeute an Methylisopropylketon nahezu quantitativ.

Diese Resultate stimmen auch mit jenen überein, welche Eltekow,[1] der beim Kochen des Trimethyläthylenbromids mit Wasser und Bleioxyd ausschließlich Methylisopropylketon nachwies und gleicherweise Niederist[2] und Nägeli,[3] welche mit reinem Wasser kochten, erhielten.

Die Bildung von Valerianaldehyd[4] konnten wir nicht constatieren. Aus dem Referate der Berliner Berichte über die Arbeit Michailenko's[4] ist auch nicht zu entnehmen, in welcher Weise derselbe den zwischen 80 und 90° übergehenden Körper als Valerianaldehyd agnoscierte, speciell ob er bei der Oxydation etwa Valeriansäure constatierte.

Symmetrisches Methyläthyläthylenbromid.

Dieses stellten wir dar durch Eintropfen von Brom in auf —17° gekühltes, symmetrisches Methyläthyläthylen, welch letzteres wir nach den Angaben von Wagner und Saytzew[5] aus dem Jodid des Diäthylcarbinols durch Verseifen mit alkoholischem Kali darstellten.

70 *g* dieses Amylens (Siedepunkt 36° bei gewöhnlichem Drucke) lieferten nach der Bromierung 200 *g* Dibromid (Siedepunkt 74° bei 17 *mm*) neben geringen Mengen niedriger und

---

[1] Berl. Ber., *10*, 240.

[2] Annalen, *196*, 360.

[3] Berl. Ber., *16*, 2983.

[4] Berl. Ber., *28*, 258.

[5] Annalen, *175*, 373; *179*, 302.

höher siedender Körper. Eine Brombestimmung im Dibromid nach Carius ergab:

0·30025 *g* Dibromid lieferten 0·8975 *g* AgBr.....69·40% Br,
berechnet für $C_5H_{10}Br_2$ .....69·54% Br.

Kochen mit Wasser.

190 *g* dieses Körpers waren nach 24stündigem Kochen mit der 35fachen Menge Wassers bereits zersetzt. In einer vorgelegten Bromvorlage blieb das Brom unverändert. Die Isolierung der entstandenen Körper geschah ebenso wie in den früheren Fällen.

Der mit Wasserdämpfen flüchtige Körper zeigte getrocknet und fractioniert den Siedepunkt 102 bis 103° bei gewöhnlichem Drucke. Bei der Analyse gaben 0·2896 *g* Substanz 0·3055 *g* H_2O und 0·742 *g* CO_2, das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O$
H	11·72	11·65
C..........	69·95	69·75

Der Körper gab die Jodoformreaction, eine Bisulfitverbindung und reducierte ammoniakalische Silberlösung nicht. Dieser Körper war also entweder Methylpropylketon oder Diäthylketon; beide Körper können ja entstehen oder auch ein Gemenge von beiden. Durch fractionierte Destillation war die Frage nicht zu lösen, da die Siedepunkte zu nahe beisammen liegen, und zu weiterer Untersuchung reichte die Menge der Substanz nicht aus.

Der mit Äther aus der wässerigen Lösung extrahierte Körper zeigte getrocknet und fractioniert einen Siedepunkt von 96½ bis 97° bei 17 *mm* Druck und hatte Sirupconsistenz. Bei der Analyse gaben 0·1738 *g* Substanz 0·1818 *g* H_2O und 0·3665 *g* CO_2, das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{12}O_2$
H	11·62	11·54
C..........	57·51	57·69

Nach dem Siedepunkte und dem Ergebnisse der Analyse glauben wir den Körper als symmetrisches Methyläthyläthylenglycol ansprechen zu müssen.

Die Zersetzung dieses Dibromids gieng leicht und vollständig vor sich. Bedeutend größeren Widerstand setzte der Einwirkung des Wassers entgegen das

Symmetrische Methyläthyläthylenchlorid.

Wir stellten dasselbe dar durch Einleiten von Chlor in das auf —17° gekühlte Amylen. Die Addition gieng ungemein glatt ohne Entwickelung von Salzsäure. Dieser Körper, der bis jetzt noch nicht dargestellt wurde, zeigte — gewaschen, getrocknet und fractioniert — einen Siedepunkt von 50 bis 51° bei 20 *mm*. Die Chlorbestimmung nach Carius in diesem Körper ergab:

0·3253 *g* Dichlorid lieferten 0·6578 *g* AgCl ......49·99 % Cl,
berechnet für $C_5H_{10}Cl_2$ ....50·31 % Cl.

Kochen mit Wasser.

100 *g* dieses Dichlorids wurden mit der 35fachen Menge Wassers, in zwei Partien getheilt, gekocht. Nach ungefähr 250stündigem Kochen war erst eine minimale Menge zersetzt Wir fügten daher zu der einen Hälfte die berechnete Menge Pottasche, und thatsächlich zersetzte sich nun diese Partie rascher. Aus letzterer konnten wir nach der vollständigen Zersetzung einen flüchtigeren Körper isolieren, welcher dieselben Reactionen und denselben Siedepunkt zeigte wie der analoge, bei der Zersetzung des Dibromids gewonnene. Bei der Analyse gaben 0·3028 *g* Substanz 0·3139 *g* H_2O und 0·771 *g* CO_2, das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O$
H	11·52	11·65
C	69·44	69·75

Er war offenbar mit dem aus Bromid gewonnenen identisch. Desgleichen war auch das aus der wässerigen Lösung mit Äther extrahierte Glycol das gleiche wie das aus dem Bromid

gewonnene: Siedepunkt 97 1/2 bis 98° bei 15 *mm* und bei der Analyse gaben 0·2159 *g* Substanz 0·2244 *g* H_2O und 0·4658 *g* CO_2, das ist 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{12}O_2$
H	11·36	11·54
C	57·88	57·69

Mittlerweile hatte sich auch die andere Partie mit Wasser allein zur Hälfte zersetzt. Das unveränderte Öl wurde abgehoben und im übrigen wie oben verfahren. Auch hier resultierten zwei Körper, und zwar das Methylpropylketon, respective Diäthylketon vom Siedepunkte 102 bis 103° bei gewöhnlichem Druck, und dann das symmetrische Methyläthyläthylenglycol vom Siedepunkte 97 1/2 bis 98° bei 15 *mm*. Bei der Analyse des Ketons gaben 0·3136 *g* Substanz 0·3274 *g* H_2O und 0·8032 *g* CO_2, das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O$
H	11·60	11·65
C..........	69·85	69·75

Bei der Analyse des Glycols gaben 0·2452 *g* Substanz 0·2533 *g* H_2O und 0·5164 *g* CO_2, das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{12}O_2$
H	11·48	11·54
C..........	57·44	57·69

Abgesehen von der verschiedenen Reactionsfähigkeit, welche das Bromid und das Chlorid gegen Wasser zeigen, war das Ergebnis des Versuches in beiden Fällen dasselbe. Gleichzeitig wurde durch den Versuch demonstriert, dass die Bindung der freiwerdenden Säure auf die Endproducte ohne Einfluss war.

Methyltetramethylenbromid.

Die Darstellung dieses Bromides erfolgte nach den Angaben von Colman und Perkin[1] durch Einleiten von Brom-

[1] Berl. Ber., *22*, 2570.

wasserstoff in eine siedende Lösung von γ-Pentylenglycol in Wasser, welches Glycol nach Lipp[1] durch Reduction des Acetopropylalkohols (durch Verseifung mit verdünnter Salzsäure des aus Acetessigester, Natriumalkoholat und Äthylenbromid erhaltenen Bromäthylacetessigesters erhalten) mit Natriumamalgam hergestellt wurde. Aus 65 *g* γ-Pentylenglycol erhielten wir 133 *g* Dibromid vom Siedepunkte 99° bei 14 *mm*. Die Brombestimmung nach Carius ergab:

0·2349 *g* Bromid lieferten 0·3818 *g* AgBr ....69·16% Br,
berechnet für $C_5H_{10}Br_2$ ....69·54% Br.

Kochen mit Wasser.

120 *g* dieses Bromids wurden mit der 35fachen Menge Wassers 30 Stunden gekocht. Nachdem alles Öl zersetzt war, wurde der mit Wasserdämpfen flüchtige Körper (18 *g*) abdestilliert, getrocknet und zeigte fractioniert den Siedepunkt 77½ bis 78° bei 740 *mm*, reducierte ammoniakalische Silberlösung nicht, gab auch keine Bisulfitverbindung. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohre auf 200° veränderte er sich nicht, ebensowenig mit Ammoniak unter denselben Bedingungen. Bei der Analyse lieferten 0·3103 *g* Substanz 0·3250 *g* H_2O und 0·7902 *g* CO_2, das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O$
H	11·64	11·65
C	69·45	69·75

Da das γ-Pentylenoxyd, offenbar der hier vorliegende Körper, beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure von 60 bis 65% im Rohre auf 100° wieder das Dibromid liefert, so machten wir den Versuch, das noch nicht dargestellte Chlorid ebenso herzustellen. Wir erhitzten ein Volum γ-Pentylenoxyd mit dem doppelten Volum concentrierter Salzsäure vier Stunden im Rohre auf 60° und erhielten eine klare Schichte einer Flüssigkeit vom Siedepunkte 59 bis 61° bei 17 *mm*, deren Chlorgehalt nach Carius bestimmt wurde:

[1] Berl. Ber., *22*, I, 1197.

0·4155 *g* Substanz lieferten 0·8383 *g* AgCl ......49·88% Cl,
berechnet für $C_5H_{10}Cl_2$ ....50·31% Cl.

Aus dem wässerigen Inhalte des Kochkolbens wurden nach der früher beschriebenen Weise 10 *g* eines dickflüssigen Körpers vom Siedepunkte 115 bis 116° bei 14 *mm* isoliert. Bei der Analyse gaben 0·2715 *g* Substanz 0·2849 *g* H_2O und 0·5730 *g* CO_2, das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{12}O_2$
H	11·66	11·54
C	57·56	57·69

Siedepunkt, Analyse, sowie äußere Eigenschaften dieses Körpers weisen auf das γ-Pentylenglycol, dessen Entstehen auch wohl zu erwarten war.

Im geschlossenen Rohre mit verdünnter Schwefelsäure (ein Theil Glycol, drei Theile 60procentige Schwefelsäure) zwei Stunden auf 100° erhitzt, lieferte uns das so erhaltene Glycol seinerseits wieder das oben erwähnte γ-Pentylenoxyd vom Siedepunkte 77½ bis 80°.[1]

Methyltetramethylenchlorid.

Diesen Körper, den wir bei der Identificierung des γ-Pentylenoxydes aus demselben erhalten haben, stellten wir nun aus 65 *g* γ-Pentylenglycol analog wie das Bromid dar und erhielten 48 *g* Dichlorid, welche im Vacuum constant bei 58 bis 60° und 15 *mm* übergiengen. Die Reinheit dieses Chlorids wurde durch die Bestimmung seines Chlorgehaltes nach Carius bestätigt:

0·3815 *g* Chlorid lieferten 0·7707 *g* AgCl ....49·96% Cl,
berechnet für $C_5H_{10}Cl_2$.........50·31% Cl.

Kochen mit Wasser.

Beim Kochen des Chlorides mit Wasser zerbrach der Kolben, so dass wir nur eine geringe Menge der Substanz der weiteren Einwirkung des Wassers aussetzen konnten. Nach

[1] Lipp, Berl. Ber., *22*, 2571.

60stündigem Erhitzen mit der 30fachen Menge Wassers waren 10 *g* des Chlorides vollständig zersetzt, und die wässerige Lösung wurde in bekannter Weise behandelt. Wir erhielten 2 *g* eines mit Wasserdämpfen flüchtigen Körpers, welcher getrocknet und fractioniert einen Siedepunkt von 78 bis 80° bei gewöhnlichem Drucke zeigte.

Bei der Analyse gaben 0·1975 *g* Substanz 0·2069 *g* H_2O und 0·5020 *g* CO_2, das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O$
H	11·63	11·65
C	69·32	69·75

Dieser Körper war demnach mit dem aus dem Methyltetramethylenbromid erhaltenen γ-Pentylenoxyd identisch.

Durch Extraction des mit Pottasche gesättigten, wässerigen Rückstandes im Kolben mit Äther erhielten wir nur ganz geringe Mengen eines sirupösen Körpers, dessen Geruch und Geschmack auf γ-Pentylenglycol schließen ließen.

Aus den bei dem obigen Versuche sich ergebenden Resultaten ist zu schließen, dass sich bei jenen Dihalogenverbindungen der Olefine, welche das Halogenatom nicht in benachbarter Stellung, sondern in γ-, δ- u. s. w. Stellung gebunden enthalten, ähnliche Reactionsproducte nach der Einwirkung des Wassers ergeben dürften. Wir unterwarfen daher ein verhältnismäßig leicht zugängliches Homologes dieser Reihe, das δ-Hexylenbromid, der Einwirkung des Wassers und fanden auch diese Vermuthung bestätigt.

δ-Hexylenbromid.

Dieser Körper wurde dargestellt nach den Angaben von Lipp[1] durch Einleiten von Bromwasserstoff in eine heiße, wässerige Lösung von δ-Hexylenglycol, welch letzteres nach demselben Autor durch Reduction des Acetobutylalkohols (aus Natriumacetessigester und Trimethylenbromid und Verseifen des entstandenen Brompropylacetessigesters mit verdünnter

[1] Berl. Ber., *18*, 3280.

Salzsäure) mit Natriumamalgam gewonnen wurde. 75 *g* des δ-Hexylenglycols lieferten 140 *g* δ-Hexylenbromid, welches gewaschen, getrocknet und fractioniert bei 115 bis 116° und 20 *mm* Druck siedete. Die Bromgehaltsbestimmung nach Carius ergab:

0·4635 *g* Bromid lieferten 0·7110 *g* AgBr ....65·27% Br,
berechnet für $C_6H_{12}Br_2$ ....65·55% Br.

Kochen mit Wasser.

Je 70 *g* dieses Bromides wurden mit der 35fachen Menge Wassers gekocht, der einen Partie jedoch die zur Bindung der frei werdenden Säure berechnete Menge Pottasche zugesetzt. Nach 30 Stunden war der Versuch beendet. .

Beim Kochen mit reinem Wasser erhielten wir als flüchtigeren Körper 12 *g* δ-Hexylenoxyd vom Siedepunkt 102 bis 104° bei normalem Druck, dessen Identität durch die Elementaranalyse und die Darstellung des Chlorhydrins nachgewiesen wurde. Bei der Analyse gaben 0·2848 *g* Substanz 0·3150 *g* H_2O und 0·7482 *g* CO_2, das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O$
H	12·21	12·03
C	71·65	71·98

Mit Salzsäure vom spec. Gew. 1·1 im Rohre auf 100° erhitzt, bildete sich das entsprechende Chlorhydrin, dessen Chlorbestimmung nach Carius folgendes Resultat ergab:

0·3143 *g* Chlorhydrin lieferten 0·3247 *g* AgCl ....25·54% Cl,
berechnet für $C_6H_{13}ClO$....25·97% Cl.

Aus dem wässerigen Rückstande, welcher nach dem Abdestillieren des Oxydes verblieben war, wurden nach Übersättigung mit Pottasche und Ausschütteln mit Äther ungefähr 9 *g* eines Körpers isoliert, welcher bei 140 bis 141° bei 17 *mm* Druck siedete. Bei der Analyse gaben 0·1453 *g* Substanz 0·1552 *g* H_2O und 0·3742 *g* CO_2, das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{14}O_2$
H	11·87	11·88
C	60·24	60·99

Als dieser Körper mit Schwefelsäure (60%) im Rohre auf 80° erhitzt wurde, lieferte er das oben erwähnte δ-Hexylenoxyd. Er erwies sich demnach als δ-Hexylenglycol. Die zweite Partie, welche mit Wasser unter Zusatz der berechneten Menge Pottasche gekocht wurde, lieferte dieselben Resultate. Wir erhielten einerseits Oxyd von bekannten Eigenschaften, von dem bei der Analyse 0·3315 *g* 0·3593 *g* H_2O und 0·8787 *g* CO_2 gaben, das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O$
H	11·68	12·03
C	72·29	71·98

anderseits wieder Glycol. Bei der Analyse gaben 0·1842 *g* desselben 0·1946 *g* H_2O und 0·4097 *g* CO_2, das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{14}O_2$
H	11·73	11·88
C	60·66	60·99

Zum Schlusse geben wir eine Übersicht über die in Reaction getretenen und aus denselben resultierenden Körper. Es entstanden aus:

I. Amylenbromid (Chlorid):

(Dargestellt aus dem käuflichen Amylen aus Fuselöl und $ZnCl_2$) Methylisopropylketon und Spuren eines bei 190 bis 200° siedenden Glycols.

II. Isopropyläthylenbromid (Chlorid):

$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH—CHX—CH_2X$ Methylisopropylketon, Isopropyläthylenglycol, Isopropylacetylen.

III. Trimethyläthylenbromid (Chlorid):

$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CX\!-\!CHX\!-\!CH_3$ Methylisopropylketon.

IV. Symmetrisches Methyläthyläthylenbromid (Chlorid):

$CH_3-CHX-CHX-CH_2-CH_3$ beim Kochen mit Wasser allein, als auch bei Zusatz von Pottasche:

Methylpropylketon (Diäthylketon), symmetrisches Methyläthyläthylenglycol.

V. Methyltetramethylenbromid (Chlorid):

$CH_3-CHX-CH_2-CH_2-CH_2X$, γ-Pentylenoxyd, γ-Pentylenglycol.

VI. δ-Hexylenbromid:

$CH_3-CHX-(CH_2)_3-CH_2X$, δ-Hexylenoxyd, δHexylenglycol.

Der Unterschied im Verhalten der Bromide gegenüber dem der Chloride bestand lediglich in der ungleich langsameren Zersetzlichkeit der letzteren.

Über die Einwirkung von Wasser auf das Pentamethylenbromid

von

Dr. **Armin Hochstetter.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1902.)

Anschließend an die von Froebe und mir gemachten Versuche über die Einwirkung von Wasser auf Dibromide und Dichloride der Olefine, unterwarf ich das Pentamethylendibromid der Behandlung mit überschüssigem, reinem Wasser bei 100°.

Bei der Darstellung desselben hielt ich mich an die Angaben, welche Gustavson und Demjanow[1] mittheilen.

200 *g* reines Trimethylencyanid (Siedepunkt 276°) von Kahlbaum wurden in 10 Portionen zu 20 *g* getheilt, jede in einem Liter absoluten Alkohol gelöst, die Lösung am Wasserbade zum Sieden erhitzt und möglichst rasch pro Portion 100 *g* Natrium eingetragen. Nach Beendigung der Reaction wurde der Alkohol am Wasserbade abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und das gebildete Pentamethylendiamin mit auf 180° erhitzten Wasserdampf übergetrieben. Die wässerige Lösung der Base wurde ein mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt und am Wasserbade zur Trockene eingedampft. Das entstandene Chlorhydrat löste ich in Wasser, fügte die äquivalente Menge Silbernitrit mit einem geringen Überschuss zu und erhitzte am Wasserbade. Nach den

[1] J. pr., *39*, 543.

vorliegenden Angaben sollte nach Beendigung der eingetretenen Stickstoffentwicklung auch die Reaction beendet sein. Ich überzeugte mich aber, dass in einer vom gebildeten Chlorsilber abfiltrierten Probe noch bedeutende Mengen von Chlor nachzuweisen waren, weshalb ich abermals Silbernitrit unter Erwärmen am Wasserbade zusetzte, und zwar so lange zusetzte, bis sich in einer abfiltrierten Probe kein Chlor mehr nachweisen ließ.

Sodann filtrierte ich vom ausgeschiedenen Chlorsilber ab und befreite vom Wasser durch Destillation bei gewöhnlichem Druck. Nun wird empfohlen, das gebildete Pentamethylenglycol bei vermindertem Druck zu destillieren. Dies gelang mir jedoch nicht, da restliche Mengen von gelösten Silbernitrit durch Stoßen die Destillation verhinderten. Ich extrahierte daher das Glycol mit Äther im Apparate von Schacherl, was mir trotz der minimalen Löslichkeit des Glycols in Äther allerdings erst nach zweiwöchentlichem Extrahieren auch recht gut gelang. Den Äther destillierte ich nun ab und destillierte das Glycol unter vermindertem Druck. Es gieng bei 162° und 31 *mm* Druck über. Ich erhielt im ganzen 30 *g*.

Nun wollte ich zur Darstellung des Bromids die Methode wieder anwenden, welche Froebe und mir bei der Darstellung des Methyltetramethylenbromids und des δ-Hexylenbromids so gute Dienste geleistet hatte.

Ich löste daher 15 *g* des Glycols in Wasser, erhitzte die Lösung nahe zum Sieden und leitete gasförmig Bromwasserstoff ein. Die Lösung wurde jedoch bald schwarz gefärbt, und es stellte sich heraus, dass ein großer Theil des Glycols verharzt war. Die Ausbeute an Bromid bei diesem Versuch betrug nur 8 *g*.

Ich schmolz daher die restlichen 15 *g* Glycol, in drei Portionen getheilt, mit überschüssiger rauchender Bromwasserstoffsäure in Röhren ein und erhitzte durch ungefähr acht Stunden auf 100°. Dabei schied sich das Bromid vollkommen klar ab, konnte abgehoben werden, und die Ausbeute war nahezu quantitativ. Es wurde getrocknet und destilliert. Es siedet unzersetzt bei 204 bis 206°. Im ganzen hatte ich 38 *g* des reinen Productes.

Bei der Dampfdichte-Bestimmung nach der Methode Bleier-Kohn ergaben:

0·0270 *g* Substanz, im Toluoldampf bei circa 17 *mm* Druck vergast, eine Druckerhöhung von 96 *mm* (Paraffinöl).

Daraus berechnetes Moleculargewicht (Constante für Toluol gleich 1120):

Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}Br_2$
231·43	230

Zersetzung mit Wasser.

Zu diesem Zwecke wurden diese 38 *g* Bromid nicht wie bei den analogen Versuchen am Rückflusskühler mit Wasser gekocht, sondern in Berücksichtigung, dass wahrscheinlich Pentamethylenoxyd entstehen dürfte und sich daher ein bedeutender Verlust an diesem flüchtigen Körper bei dem vielstündigen Kochen ergeben hätte, in drei Theilen mit dem zwanzigfachen Volum Wassers in Röhren eingeschmolzen und auf 100° erhitzt.

Nach zweiwöchentlichem Erhitzen war das Bromid bis auf geringe Mengen verschwunden. Beim Öffnen der Röhren zeigte sich gleich der charakteristische Geruch nach Oxyd. Dasselbe wurde auf dem Wasserbade von der bromwasserstoffsauren Lösung abdestilliert, über frisch geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Es siedete bei 81 bis 82° bei gewöhnlichem Drucke. Ich erhielt 10 *g* reines, trockenes Pentamethylenoxyd.

Bei der Analyse gaben 0·21495 *g* Substanz 0·2278 *g* H_2O und 0·5477 *g* CO_2, das ist in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O$
H	11·77	11·62
C	69·49	69·76

Die vom Oxyd befreite bromwasserstoffsaure Lösung wurde unter vermindertem Drucke destilliert. Um 40° bei 15 *mm*

ist die ganze Flüssigkeitsmenge übergegangen, und als Rückstand fand sich nur etwas Kohle, welche schon vorher in den Röhren bemerkt wurde.

Um mich zu überzeugen, dass der entstandene, bei 81 bis 82° siedende Körper wirklich Pentamethylenoxyd war, wurden $3^1/_2$ *g* desselben mit Zinkäthyl in ein Rohr eingeschmolzen und durch 6 Stunden auf 100° erhitzt. Das Gemenge zeigte nach dieser Zeit keine Veränderung; das Rohr wurde geöffnet und der Inhalt langsam in Eiswasser gegossen. Diese Lösung wurde nun filtriert und fractioniert. Ich erhielt nach wiederholtem Fractionieren 3 *g* eines bei 81 bis 82° siedenden Körpers, der wieder den charakteristischen Oxydgeruch besaß. Es war also offenbar eine Einwirkung nicht eingetreten, und ist der entstandene Körper thatsächlich als Pentamethylenoxyd anzusprechen.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass das hier beschriebene Pentamethylenoxyd mit dem von Demjanow[1] durch Einwirkung mäßig concentrierter Schwefelsäure auf Pentamethylenglycol erhaltenen Körper identisch ist. Die Angaben Demjanow's, dass ein Product sich bei 200° mit Wasser nicht verbindet und dass es auf Hydroxylamin und Phenylhydrazin nicht einwirkt, stehen mit meinem aus dem Verhalten zu Zinkäthyl gezogenen Schlusse,[2] dass der Körper weder Keton, noch Aldehyd, sondern ein Oxyd (1,5-Oxyd) sei, in bestem Einklang.

---

1 Beilstein, 3. Aufl., I, S. 309.

2 Vergl. Granichstädten und Werner, Monatshefte für Chemie, 1901 S. 315.

Laboratoriumsnotizen

von

Zd. H. Skraup,

w. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1902.)

1. Eine Modification des Vacuumvorstoßes von Thorne.

Die im Titel genannte Vorlage für Vacuumdestillation ist dem Principe nach so zweckmäßig, dass man annehmen sollte, sie müsste alle anderen Apparate für den gleichen Zweck längst verdrängt haben. Dieses scheint aber nicht der Fall zu sein, und am deutlichsten spricht der Umstand für diese Annahme, dass noch immer fast jede Woche, sicher aber jeden Monat eine neue Vacuumvorlage vorgeschlagen wird. Die allgemeine Einführung der Vorlage von Thorne dürfte daran gescheitert sein, dass erstlich die Beschreibung in den Berl. Ber., *16*, 1327 (1883) sehr schwer verständlich ist, dass sie weiter ziemlich compliciert und darum zerbrechlich ist; und darum ist es wohl nicht überflüssig, eine Modification zu beschreiben, die einfacher ist wie die ursprüngliche Form und auch die, welche E. Fischer und Harries kürzlich beschrieben haben.

Sie hat nur zwei Hähne, während die ursprüngliche Thorne'sche Vorlage drei, die von Fischer und Harries fünf Hähne hat.

Die Handhabung ist sehr einfach. Das Ende *A* kommt mit dem Destillationskolben (siehe die Zeichnung auf der nächsten Seite) in Verbindung, *B* mit der Wasserstrahlpumpe. An *C* werden mittels Gummistöpsel die Vorlagen angesetzt.

Soll die Vorlage gewechselt werden, wird der Hahn D, der nur eine, aber sehr weite Bohrung hat, um 90° gedreht, sodann durch Drehen des Dreiweghahnes E um 90° Luft in die Vorlage gelassen, die Vorlage abgenommen und durch eine neue ersetzt. Letzteres wird sehr erleichtert, wenn man den am Ende hängenden Tropfen an die innere Glaswand der neuen Vorlage fließen lässt und dann erst auf den Kautschukstöpsel aufdreht. Sodann wird E in die alte Lage gebracht und, wenn das Manometer den früheren Stand wieder eingenommen hat, der Hahn D wieder geöffnet. Das Destillat, welches inzwischen in dem Raume AD sich angesammelt hat, fließt dann leicht in die vorgelegte Flasche über. Das Auswechseln dieser wird, wenn die Wasserstrahlpumpe irgend leistungsfähig ist, eine Minute nicht überschreiten, selbst wenn die vorgelegte Flasche ziemlich groß ist. Denn selbst wenn diese 100 cm^3 fasst, wird sie durch eine gute Pumpe in etwa 45 Secunden auf das Maximum der Verdünnung gebracht, und die übrigen Operationen sind in wenig Secunden durchzuführen. Es hat übrigens auch gar nichts an sich, wenn das Einstellen der Hähne auf den ursprünglichen Stand vorgenommen wird, bevor die ursprüngliche Verdünnung erreicht ist.

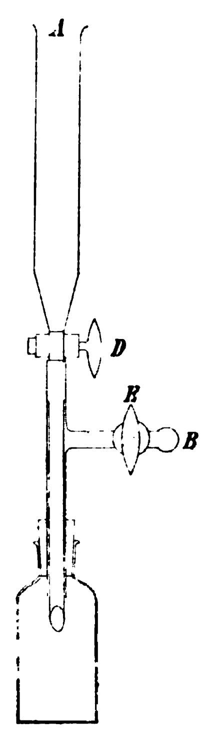


Fig. 1.

2. Eisenkern für Glaser'sche Verbrennungsöfen.

Viele Verbrennungsöfen nach Glaser rauchen beim Gebrauche recht unangenehm. Ein Ofen des hiesigen Institutes, der von einer sehr renommierten Firma bezogen war, verbreitete einen so unangenehmen Geruch, dass seine Verwendung unmöglich war.

Bei Versuchen, die unvollständige Verbrennung des Leuchtgases, die Ursache dieses Übelstandes ist, zu beheben, wurde

ein Eisenkern construiert, der ganz vortrefflich wirkte und der für Glaser'sche Öfen ganz allgemein empfohlen werden kann.

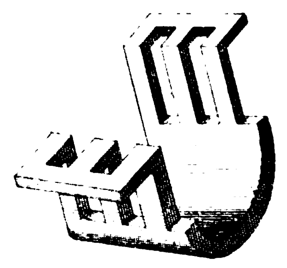


Fig. 2.

Er hat anstatt der üblichen runden Löcher lange Schlitze. Die nähere Einrichtung ist aus beistehender Zeichnung ersichtlich.

Vorstoss und Kerne fertigt die hiesige Firma G. Egger an.

Preis des ganzen Heftes: 5 K — h = 5 Mk. — Pfg.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten Abtheilungen, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerolds Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CXI. BAND. VIII. BIS X. HEFT.

JAHRGANG 1902. — OCTOBER BIS DECEMBER.

ABTHEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 1 TEXTFIGUR.)



WIEN, 1902.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 8. bis 10. Heftes October bis December 1902 des CXI. Bandes, Abtheilung IIb der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Preis des ganzen Heftes: 3 K 20 h = 3 Mk. 20 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CXI. BAND. VIII. HEFT.

ABTHEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XIX. SITZUNG VOM 9. OCTOBER 1902.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 111, Abth. I, Heft I bis III (Jänner bis März 1902). — Abth. II a, Heft I und II (Jänner und Februar 1902); Heft III und IV (März und April 1902). — Abth. II b, Heft I bis III (Jänner bis März 1902). — Monatshefte für Chemie, Bd. XXIII, Heft VI (Juni 1902); Heft VII (Juli 1902).

Der Vorsitzende, Präsident Prof. E. Sueß, begrüßt die Classe bei Wiederaufnahme ihrer Sitzungen nach den akademischen Ferien.

Der Vorsitzende macht ferner Mittheilung von dem Verluste, welchen diese Classe durch das am 5. September l. J. in Berlin erfolgte Ableben ihres ausländischen Ehrenmitgliedes Geheimrathes Prof. Dr. Rudolf Virchow, sowie durch das am 7. September l. J. in Zürich erfolgte Ableben ihres ausländischen correspondierenden Mitgliedes Directors Dr. Heinrich Wild erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Prof. Dr. Cornelio Doelter in Graz, Bergrath Dr. Friedrich Teller und Prof. Dr. Rudolf Wegscheider in Wien sprechen ihren Dank für ihre Wahl zu correspondierenden Mitgliedern dieser Classe im Inlande, Geheimrath Prof. Dr. Karl von Voit in München spricht den Dank für seine Wahl zum correspondierenden Mitgliede im Auslande aus.

Das Comité des XIV. internationalen medicinischen Congresses übersendet das Reglement und vorläufige Programm der am 23. bis 30. April 1903 zu Madrid abzuhaltenden Sitzungen.

Prof. Dr. G. Anton und Docent Dr. H. Zingerle übersenden die Pflichtexemplare ihres mit Unterstützung der

kaiserlichen Akademie herausgegebenen Werkes: »Bau, Leistung und Erkrankung des menschlichen Stirnhirnes«, Theil I (Graz, 1902) und sprechen den Dank für die ihnen zur Herausgabe desselben bewilligte Subvention aus.

Dankschreiben sind eingelangt:

1. von Dr. E. Anding in München für eine Subvention zur Herausgabe eines Heftes seines Werkes »Kritische Untersuchungen über die Bewegung der Sonne durch den Weltraum«;
2. von Dr. L. Langstein in Basel für eine Subvention zur Ausführung von Studien über die Zucker-Eiweißfrage;
3. von Prof. W. Láska in Lemberg für eine Subvention zur Aufstellung eines Schwerependels;
4. von Prof. Dr. F. Streintz in Graz für eine Subvention zur Ausführung von Experimentaluntersuchungen über die Beziehung des Temperaturcoefficienten des Widerstandes von reinen Metallen zu deren kinetischem Verhalten.

Das w. M. Hofrath A. Rollett in Graz übersendet eine Abhandlung von Dr. Fritz Pregl, Assistenten am physiologischen Institute in Graz, welche sich betitelt: »Über Isolierung von Desoxycholsäure und Cholalsäure aus frischer Rindergalle und über Oxydationsproducte dieser Säuren.«

Das c. M. Prof. J. Seegen übersendet zwei von ihm in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

I. »Über Zuckerbildung in der in Alkohol aufbewahrten Leber.«

II. »Über den Einfluss von Alkohol auf die diastatische Wirkung von Speichel- und Pancreasferment.«

Das c. M. Prof. Hans Molisch übersendet eine im pflanzenphysiologischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag von stud. phil. Georg Irgang ausgeführte Arbeit: »Über saftausscheidende Elemente und Idioblasten bei *Tropaeolum majus* L.«

Prof. P. Franz Schwab in Kremsmünster übersendet den Bericht über die Erdbebenbeobachtungen in Kremsmünster im Jahre 1901.

Herr Hugo Fürth übersendet eine Arbeit aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien mit dem Titel: »Zur Kenntnis der Quecksilberamidoverbindungen«.

Herr Pedro Gómez Sánchez in Madrid übersendet eine Mittheilung, das Princip der virtuellen Geschwindigkeiten betreffend.

Herr Georg Nakovics in Kispest übersendet eine Abhandlung mit dem Titel: »Die allgemeine algebraische Auflösung der Gleichung fünften Grades ohne Zuhilfenahme elliptischer Transcendenten«.

Hofrath Prof. Dr. Karl Zulkowski und Franz Cedivoda in Prag übersenden eine Abhandlung, betitelt: »Über den Abbau der unlöslichen Kalkphosphate durch Ammoncitratlösungen«.

Dr. techn. Paul Dannenberg in Wien übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Wien, betitelt: »Über einige Jod- und Bromderivate des Thymols«.

Prof. P. Karl Puschl in Seitenstetten übersendet eine Abhandlung mit dem Titel: »Über Fortpflanzung des Lichtes durch Körpersubstanz«.

Der Secretär, Hofrath V. v. Lang, legt Heft 2 von Band IV_1 und Heft 7 von Band I der »Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen« vor.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Heck, O.: Die Natur der Kraft und des Stoffes (Begründung und Fortentwicklung der chemischen Theorien). Homberg, 1901. 8°.

Gramme, Zénobe: Hypothèses scientifiques. Paris, 1902. 8°.

Grujić, Spiridion Dj.: Das Wesen der Anziehung und Abstoßung. Berlin, 1902. 8°.

Haeckel, Ernst: Kunstformen der Natur. Lieferung 7. Leipzig und Wien. 4°.

Ministère de l'Instruction publique et des Beaux-Arts in Paris: Carte photographique du Ciel. Zone +1, Feuilles 28, 30, 32, 49, 66, 73, 76, 80, 82, 113, 120, 106. — Zone —1, Feuilles 51, 76. — Zone +3, Feuilles 78, 87, 91, 107, 111. — Zone +5, Feuilles 101, 130. — Zone +7, Feuilles 86, 87, 88, 120, 129, 132, 134, 135. — Zone +9, Feuilles 86, 87, 88, 104, 115, 134. — Zone +22, Feuilles 9, 65, 81, 84, 88, 101, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 151, 155, 159, 166, 167, 168, 173, 175. — Zone +24, Feuilles 76, 78, 97, 108, 122, 130, 135, 174.

Ministère des Colonies. Office colonial: Ressources végétales des Colonies françaises; par Gustavo Niederlein. Paris 1902. 4°.

Oeckinghaus E.: Über die Bewegung der Himmelskörper im widerstehenden Mittel. Halle a. S., 1890. 8°.

— Die mathematische Statistik in allgemeinerer Entwicklung und Ausdehnung auf die formale Bevölkerungstheorie (Separatabdruck aus »Monatshefte für Mathematik und Physik«, XIII. Jahrgang, Wien. 8°).

Schwab, Franz, P.: Über die Quellen in der Umgebung von Kremsmünster. Linz, 1902. 8°.

Stiatessi, Raffaello D.: Spoglio delle osservazioni sismiche dall' Agosto 1901 al 31 Luglio 1902. Mugello, 1902. 8°.

Royal Observatory in Edinburgh: Annals, Vol. I. Glasgow, 1902. 4°.

Technische Hochschule in Karlsruhe: Verschiedene Publicationen.

Cinquantenaire scientifique de M. Berthelot 24. Novembre 1901. Paris, 1902. 4°.

Zur Kenntnis der Quecksilberamidoverbindungen

von

Dr. techn. **Hugo Fürth.**

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. October 1902.)

I.

Die Frage der Constitution der Quecksilberamidoverbindungen hat in den letzten Jahren zu lebhaften wissenschaftlichen Auseinandersetzungen geführt. Trotzdem sind bis heute die Ansichten noch nicht geklärt, und in verschiedenen Lehrbüchern findet man keineswegs übereinstimmende Formeln für diese Körperclasse verzeichnet.

Die vorliegende Arbeit bringt theils neues Material zur Erörterung der Constitutionsfrage, theils bereichert sie das Gebiet der Quecksilberamidoverbindungen durch eine neue Reactionsreihe.

Aus der großen Zahl der ammoniakalischen Quecksilberverbindungen kommen für diese Arbeit nur folgende in Betracht: der unschmelzbare und der schmelzbare Präcipitat, die Millon'sche Base und ihre Salze.

Für diese Körper sind folgende Formeln gebräuchlich:

a) Für den unschmelzbaren Präcipitat.

Formel von Kane[1] ...... $Hg\langle^{NH_2}_{Cl}$,

später vertreten von Hofmann und Marburg;[2]

[1] Kane, Liebig's Ann., 18, 294; Pogg. Ann., 42, 367. — Phil. Mag., 8, 495, 11, 428, 11, 504.

[2] Hofmann und Marburg, Liebig's Ann., 305, 195.

Formel von Rammelsberg[1] ..... $NHg_2Cl.NH_4Cl$,

später vertreten von Pesci;[2]

Mercuriammoniumformel .... $NHgH_2.Cl$.

b) Für den schmelzbaren Präcipitat.

Ältere Formel .... $Hg\langle{NH_3Cl \atop NH_3Cl}$,

Formel von Rammelsberg (später vertreten von Pesci) .... $NHg_2Cl.3NH_4Cl$

von Hofmann und Marburg vertretene Formel .... $HgCl_2.2NH_3$.

c) Für die Millon'sche Base (und ihre Entwässerungsproducte).

Formeln nach Hofmann und Marburg:

Base .... $N \begin{cases} OH \\ H \\ H \\ Hg—OH \\ Hg—OH \end{cases}$,

erstes Entwässerungsproduct .... $N \begin{cases} OH \\ H \\ H \\ Hg \\ Hg \end{cases} \!\!> O$.

zweites Entwässerungsproduct .... $N \begin{cases} OH \\ Hg \\ Hg \end{cases}$.

Formeln von Rammelsberg (später vertreten von Pesci):

Base .... $NHg_2OH.2H_2O$,
erstes Entwässerungsproduct .... $NHg_2OH.H_2O$,
zweites Entwässerungsproduct ... NHg_2OH.

---

[1] Rammelsberg, Journ. f. prakt. Chemie, 1888.
[2] Pesci, Gazz., 19, 509; 20, 485.

d) Für die Salze der Millon'schen Base.

Formel nach Hofmann und Marburg (für das Chlorid)

$$N\begin{cases}Cl\\H\\H\\Hg\\Hg\end{cases}\!\!\!>O\,,$$

Formel von Rammelsberg-Pesci:

$$NHg_2Cl.H_2O.$$

Außerdem gebräuchlich die Formel:

$$\begin{matrix}Hg\langle^{Cl}\\ \quad>O\\ Hg\langle_{NH_2}\end{matrix}\;.$$

II.

Um einen Beitrag zur Constitutionsbestimmung der Präcipitate und der Millon'schen Base und ihrer Salze zu liefern, wurde die Einwirkung von Jodäthyl auf diese Körper studiert. Ähnliche Versuche, wenn auch zu einem anderen Zwecke, wurden bereits von Sonnenschein[1] und Enns[2] ausgeführt; allein sie sind für die Entscheidung der Constitutionsfrage aus zwei Gründen nicht zu benützen:

1. weil sie unter Druck ausgeführt wurden, was tiefgehende Veränderungen in der Reactionsmasse nicht ausschließt;

2. weil bei den Versuchen immer Wasser zugegen war, welches bei höherer Temperatur zersetzend auf den Präcipitat einwirkt.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche wurden daher so geleitet, dass C_2H_5J ohne Hinzugabe von Wasser und bei gewöhnlichem Druck auf den betreffenden Körper einwirken gelassen wurde.

---

[1] Sonnenschein, Liebig's Ann., 101.
[2] Enns, Dissertation, Dirschau, 1884.

Einwirkung von Jodäthyl auf unschmelzbaren Präcipitat.

Der Versuch wurde einmal mit Überschuss von C_2H_5J, ein zweitesmal mit Überschuss an Präcipitat vorgenommen; es ergab sich im wesentlichen in beiden Fällen dasselbe Resultat.

Es wurden 20 *g* Präcipitat mit ungefähr 24 *g* C_2H_5J (= 2 Mol.) in einem Kolben gemengt und am Rückflusskühler der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt. Die Masse wurde zuerst gelb, im Verlaufe des Processes durch ausgeschiedenes HgJ_2 roth, und am Ende der Reaction hatte die ganze Masse eine gleichmäßig braune Farbe.

Um nun die Äthylaminverbindungen, die sich etwa gebildet hatten, in Lösung zu bringen, wurde die braune Masse mit HCl extrahiert. Lässt man den salzsauren Auszug stehen, scheiden sich schöne gelbe Nadeln aus, die sich aber nicht zur Analyse eignen, da sie sich an der Luft sofort unter Ausscheidung von HgJ_2 zersetzen. Sie zeigen keine Ammoniak- oder Aminreaction.

Die von den Krystallen abfiltrierte Flüssigkeit wurde mit NaOH und Na_2S versetzt, destilliert und die entweichenden, ammoniakalisch riechenden Dämpfe wurden in Salzsäure aufgefangen. Behufs Trennung der salzsauren Amine von eventuell vorhandenem Salmiak (entstanden aus unverändert gebliebenem Präcipitat) wurde der Trockenrückstand, der beim Eindampfen des Destillates hinterblieb, zuerst mit absolutem Alkohol, dann mit Alkohol-Äther-Gemisch behandelt, bis bei der Lösung kein Rückstand blieb. Dann wurde mit $PtCl_4$ gefällt, der Niederschlag gesammelt und der Pt-Gehalt bestimmt:

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für primäre Amine
	I	II	
Pt......	38·65	38·71	39·00

Es war übrigens schon vor der quantitativen Analyse auf qualitativem Wege die Anwesenheit von primären Aminen durch die Hofmann'sche Isonitrilreaction, sowie nach Behandlung mit HNO_2 durch die Lieben'sche Alkoholreaction nachgewiesen worden.

Es ist noch zu erwähnen, dass der Rückstand vom salzsauren Auszug aus goldgelben Krystallen bestand, die nicht weiter analysiert wurden. Denn für den Zweck der Arbeit genügte es, zu wissen, dass hauptsächlich primäres Amin entstanden ist. Wenn sich nebenbei vielleicht Verbindungen höherer Amine gebildet haben, wäre das immerhin dadurch möglich gewesen, dass überschüssiges C_2H_5J auf primäres Amin eingewirkt hat.

Einwirkung von Jodäthyl auf den schmelzbaren Präcipitat und auf die Salze der Millon'schen Base.

Beide Reactionen verlaufen ziemlich ähnlich der eben beschriebenen und lassen ebenfalls die Bildung von primärem Amin constatieren.

Beim Versuche mit schmelzbarem Präcipitat:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Pt.	38·70	39·00

Beim Versuche mit dem Chlorid der Millon'schen Base:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Pt.	38·68	39·00

Bei einigen dieser Versuche wurde die feste Reactionsmasse, (ohne erst mit Salzsäure auszulaugen,) direct mit NaOH und Na_2S versetzt und durch Destillation von den Aminen befreit.

Constitution der Präcipitate der Millon'schen Base und ihrer Salze.

Wie bereits in der Einleitung zu dieser Arbeit erwähnt wurde, bewegt sich der Streit über die Constitution der ammoniakalischen Quecksilberverbindungen hauptsächlich zwischen den Ansichten von Rammelsberg und Pesci einerseits und jenen von Hofmann und Marburg anderseits. Die beiden

letztgenannten Forscher treten auch für die von Kane aufgestellte Amidoformel für den unschmelzbaren Präcipitat ein.

Die Resultate der in dieser Arbeit ausgeführten Jodäthylversuche sprechen ebenfalls für die Anwesenheit einer Amidogruppe, beziehungsweise für die Thatsache, dass das Hg nur mit einer Valenz an den Stickstoff gebunden ist. Durch die Formel des unschmelzbaren Präcipitates von Rammelsberg-Pesci wäre die Entstehung von primärem Amin nicht zu erklären. Die Bedenken gegen die Doppelsalz-Formulierung des unschmelzbaren Präcipitates können außerdem noch auf zwei Thatsachen gestützt werden, die ebenso wie die Jodäthylversuche für die Formel $Hg\langle{}^{NH_2}_{Cl}$ sprechen, und zwar:

1. ist es Köhler[1] gelungen, substituierten unschmelzbaren Präcipitat herzustellen, dessen Formel

$$Hg\langle{}^{NHC_2H_5}_{Cl}$$

ein Analogon in der Doppelsalz-Formulierung nicht zulässt;

2. spricht meiner Ansicht nach mehr als alles andere für die von Hofmann und Marburg verfochtene Constitution eine Arbeit von Schwarzbach,[2] die merkwürdigerweise bis jetzt noch nicht als Argument ins Feld geführt wurde.

Schwarzbach fand nämlich, dass bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf unschmelzbaren Präcipitat Acetamid gebildet wird. Die Entstehung des Acetamides, die bei Annahme der Amidformel nothwendig erscheint, ließe sich mit Hilfe der Doppelsalzformel nicht gut erklären.

Aus all diesen Gründen glaube ich, dass die Schreibweise

$$Hg\langle{}^{NH_2}_{Cl}$$

für den unschmelzbaren Präcipitat die richtige ist, denn auch die erwähnte Mercuriammoniumformel ist mit den Jodäthylversuchen nicht in Einklang zu bringen.

---

[1] Köhler, Berl. Berichte, 12, 2208, 2323.

[2] Schwarzbach, Berl. Berichte, 8, 1234.

Was den schmelzbaren Präcipitat betrifft, würde die Bildung von primärem Amin bei der Reaction mit C_2H_5J für die Formel

$$Hg\langle{}^{NH_3Cl}_{NH_3Cl}$$

sprechen.

Es wäre aber wohl auch möglich, dass dem schmelzbaren Präcipitat folgende Formel zukommt:

$$Hg\langle{}^{Cl}_{NH_3-NH_3Cl}\cdot$$

Durch diese Formel würde bei Annahme der Kane'schen Schreibweise für den unschmelzbaren Präcipitat, dessen Umwandlung in den schmelzbaren durch Kochen mit NH_4Cl-Lösung am besten erklärt werden.

Was nun die Millon'sche Base und ihre Salze anbelangt, kann ich mich für die Formeln von Rammelsberg-Pesci schon auf Grund der Resultate der Jodäthylversuche nicht entscheiden.

Aber auch die Theorie von Hofmann und Marburg scheint mir, selbst wenn ich von den Jodäthylversuchen absehe, nicht einwandfrei. Diese beiden Forscher haben folgende Formelreihe aufgestellt:

Base	1. Entw. Prod.	2. Entw. Prod.	Salz
$N \leftarrow$ OH, H, H, Hg—OH, Hg—OH	$N \leftarrow$ OH, H, H, $^{Hg}_{Hg}\rangle O$	$N \leftarrow$ OH, Hg, Hg (N = Hg)	$N \leftarrow$ Cl, H, H, $^{Hg}_{Hg}\rangle O$

Hiezu ist zu bemerken: Das erste Entwässerungsproduct reagiert noch ziemlich stark basisch, während das zweite den basischen Charakter bereits verloren hat. Da im ersten Entwässerungsproducte kein an Hg gebundenes OH vorhanden ist, muss angenommen werden, dass Hofmann und Marburg den basischen Charakter auf das an N gebundene OH zurückführen. In diesem Falle wäre aber nicht einzusehen, warum nicht auch das zweite Entwässerungsproduct basisch reagieren sollte, da es ja ebenfalls ein an N gebundenes OH enthält.

Die Erklärung wird viel leichter, wenn wir annehmen, dass die basische Wirkung auf den an Hg gebundenen OH-Gruppen beruht, welche thatsächlich, wie bereits Pesci[1] erwähnt, einen ausgesprochen basischen Charakter besitzen (Hinweis auf das Phenylmercurihydrat). Diese Annahme führt zu folgender Formelreihe:

$$Hg\begin{matrix}\diagup NH_3OH \\ \diagdown \\ \end{matrix}\!\!>O \qquad Hg\langle OH$$

Hg⟨NH₃OH, >O, Hg⟨OH — Base

Hg⟨NH₂, >O, Hg⟨OH — 1. Entw. Prod.

$O\langle{}^{Hg}_{Hg}\rangle NH$ — 2. Entw. Prod.

Hg⟨NH₂, >O, Hg⟨Cl — Salz

Diese Art der Formulierung scheint mir ungezwungen die Thatsache zu erklären, dass das zweite Entwässerungsproduct der Millon'schen Base nicht mehr basisch reagiert. Sie vermeidet es gleichzeitig, das Wasser von der eigentlichen Constitutionsformel zu trennen, trägt also auch nicht den von Hofmann und Marburg gerügten Fehler der Rammelsberg-Pesci-schen Formeln an sich. Die Salze sind in einigen Büchern und Abhandlungen analog dieser Formelreihe geschrieben, aber für die Base und ihre Entwässerungsproducte fand ich die Schreibweise noch nirgendwo consequent durchgeführt.

III.

Versuche mit Quecksilberacetamid. (Eine neue Reihe von Reactionen zur Herstellung der Millon'schen Base und ihrer Salze.)

Eine wässerige Lösung von Quecksilberacetamid[2] gibt mit NH_4Cl einen Niederschlag. Unter der Annahme, dass der hiebei vor sich gehende Process nach der Gleichung

[1] Pesci, Zeitschr. für anorg. Chemie, 21, 370/71.

[2] Strecker, Jahresberichte, 1857, S. 341. — Markownikoff, Jahresberichte, 1863, S. 325. — Kieseritzki, Beilstein, Supl. zu Bd. II, S. 453. — Ley und Kissel, Berl. Berichte, 32, 1358.

$$Hg\langle{NHCOCH_3 \atop NHCOCH_3} + NH_4Cl = Hg\langle{NH_2 \atop Cl} + 2CH_3CONH_2$$

verläuft, wollte ich durch Fällung mit NH_4NO_3 das dem unschmelzbaren Präcipitat analoge Product $Hg\langle{NH_2 \atop NO_3}$ herstellen. Der Versuch hat zu einem anderen, jedoch nicht minder interessanten Ergebnisse geführt.

Fällung von Quecksilberacetamid mit Ammoniumchlorid.

Den Gewichtsverhältnissen der aufgeschriebenen Gleichung entsprechend, wurde auf eine gewogene Menge Quecksilberacetamid eine solche Gewichtsmenge NH_4Cl (beide in wässeriger Lösung) einwirken gelassen, dass das erstere im Überschusse war. Wäre die Reaction, wie erwartet wurde, vor sich gegangen, hätte das Filtrat vom Niederschlage keine Chlorreaction, wohl aber Hg-Reaction zeigen müssen. Es war aber das gerade Gegentheil der Fall. Eine quantitative Bestimmung des Cl im Filtrate ergab, dass genau auf zwei Molecüle Quecksilberacetamid ein Molecül NH_4Cl verbraucht wurde.

Der erhaltene Niederschlag zeigte zwar äußerlich die weiße Farbe und das sonstige Aussehen des unschmelzbaren Präcipitates, aber schon beim Trocknen auf der Thonplatte zeigte er ein von diesem abweichendes Verhalten, indem er eine schwach gelbliche Farbe annahm. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum lieferte er beim Erhitzen im Glühröhrchen u. a. auch Wassertropfen, die beim Erhitzen des unschmelzbaren Präcipitates nicht entstehen. Alle diese Thatsachen ließen darauf schließen, dass das Chlorid der Millon'schen Base entstanden sei, was durch die Quecksilberbestimmung bestätigt wurde. Diese ergab folgendes Resultat:

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Hg . . .	85·42	85·60	85·65

Der Process der Einwirkung von NH_4Cl auf $Hg(NHCOCH_3)_2$ geht also nicht, wie erwartet wurde, sondern nach folgendem Schema vor sich:

$$2\,Hg\langle{NHCOCH_3 \atop NHCOCH_3} + NH_4Cl + H_2O =$$

$$= {Hg\langle NH_2 \atop Hg\langle Cl}\rangle O + 4\,CH_3CONH_2.$$

Auf diese Weise ist also das Chlorid der Millon'schen Base durch directe Fällung darstellbar; bis jetzt wurde es entweder aus der Base durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure oder aus den Präcipitaten durch Kochen mit Wasser dargestellt.

Es wurden nun noch analoge Versuche mit NH_4NO_3, NH_3, sowie mit $C_6H_5NH_2.HCl$ vorgenommen.

Einwirkung von Ammoniumnitrat auf Quecksilberacetamid.

Der Versuch wurde so wie bei NH_4Cl durchgeführt; die Fällung wird erst durch Erwärmen vollständig. Es entsteht das Nitrat der Millon'schen Base; die Analysenresultate sind conform den Angaben bei Hofmann und Marburg nicht so genau wie beim Chlorid, da der Körper beim Waschen zum geringen Theile Zersetzung erleidet.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Hg....	80·52	80·61	80·90

Fällung von Quecksilberacetamid mit wässerigem Ammoniak.

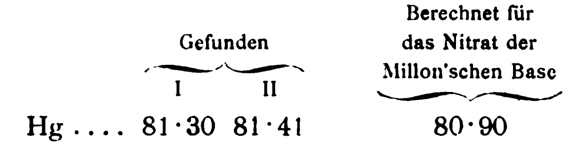
Es entsteht ein gelber Niederschlag, der sich erst nach 12 bis 24 Stunden gut absetzt, aber auch dann noch die Neigung zeigt, colloidal durchs Filter zu gehen.

Beim Erhitzen des Niederschlages mit NH_4Cl-Lösung wird NH_3 frei; beim Trocknen auf der Thonplatte zieht der Körper lebhaft CO_2 aus der Luft an (mit HCl erfolgt dann lebhafte

Gasentwickelung); beide Thatsachen sprechen für die stark basische Natur des Niederschlages.

Zur Identificierung der Base wurde der Niederschlag mit verdünnter HNO_3 behandelt und das erhaltene Salz wurde analysiert:

In 100 Theilen:



	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für das Nitrat der Millon'schen Base
Hg....	81·30	81·41	80·90

Es war also thatsächlich die Millon'sche Base entstanden.

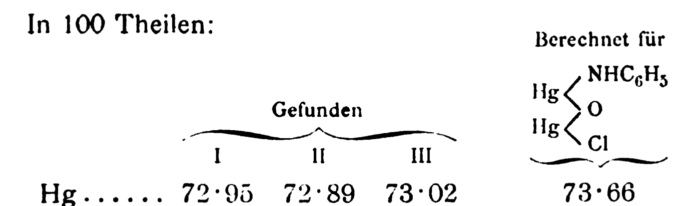
Fällung von Quecksilberacetamid mit salzsaurem Anilin.

Lässt man auf eine überschüssige Menge von Quecksilberacetamid Anilinchlorhydrat einwirken, entsteht zuerst eine gelbe Fällung, welche in einem Überschusse von salzsaurem Anilin löslich ist; auf Zusatz einer weiteren Menge von Anilinchlorhydrat entsteht dann ein weißer krystallisierter Niederschlag.

Es wurde zuerst der gelbe Niederschlag untersucht. Er wurde nach dem Fällen und Filtrieren zuerst auf der Thonplatte, dann über Schwefelsäure getrocknet. Beim Erhitzen im Glühröhrchen hinterbleibt ein kohliger Rückstand.

Zur Analyse wurde das Product in Schwefelsäure gelöst. Die elektrolytische Quecksilberbestimmung führte zu keinem Resultat, wahrscheinlich infolge eines gleichzeitig verlaufenden Oxydationsprocesses des Anilins. Die gewichtsanalytische Bestimmung ergab folgende Resultate:

In 100 Theilen:



	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III	Berechnet für $Hg\langle^{NHC_6H_5}_{O}\rangle Hg\langle_{Cl}$
Hg......	72·95	72·89	73·02	73·66

Die Analyse ergibt also, dass thatsächlich das zu erwartende phenylsubstituierte Chlorid der Millon'schen Base entstanden ist.

Es wurde außerdem noch eine Cl-Bestimmung vorgenommen, welche die Resultate der Hg-Bestimmung bestätigte.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Cl	6·16	6·09	6·40

Der Process verläuft also nach folgendem Schema:

$$2\,Hg\begin{cases}NHCOCH_3\\NHCOCH_3\end{cases} + C_6H_5NH_2.HCl + H_2O =$$

$$= \begin{matrix}Hg\langle^{NHC_6H_5}\\ \rangle O\\ Hg\langle_{Cl}\end{matrix} + 4\,CH_3CONH_2.$$

Dieses so entstandene Product ist besonders deshalb von Interesse, weil seine Existenz gegen die von Rammelsberg und Pesci verfochtenen Formeln der Millon'schen Base und ihrer Salze spricht, denn die Formel $NHg_2Cl.H_2O$ lässt ein Product von der eben beschriebenen Zusammensetzung nicht zu.

Es wurde nun auch die Analyse des durch Überschuss von Anilinchlorhydrat erhaltenen krystallisierten Körpers ausgeführt. Der Niederschlag wurde erst auf der Thonplatte, dann über Schwefelsäure getrocknet. Er ist in heißem Wasser, in Alkohol und Säuren leicht löslich.

Die Hg-Bestimmung ergab folgende Resultate:

In 100 Theilen:

Hg	43·42	43·70	43·51

Diese Resultate stimmen sehr genau auf den phenylsubstituierten schmelzbaren Präcipitat von der Formel:

$$Hg\begin{cases}NH_2C_6H_5Cl\\NH_2C_6H_5Cl\end{cases},$$

dem ein Hg-Gehalt von 43·67% entspricht. Die Beschreibung dieses Körpers in Gmelin's Handbuch der organischen Chemie

passt auch thatsächlich vollständig auf den erhaltenen Körper. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$Hg\langle{}^{NHCOCH_3}_{NHCOCH_3} + 2C_6H_5NH_2.HCl =$$

$$= Hg\langle{}^{NH_2C_6H_5Cl}_{NH_2C_6H_5Cl} + 2CH_3CONH_2.$$

Fällung von Quecksilberacetamid mit Mercurohydrat.

Bei den qualitativen Reactionen, die mit $Hg(NHCOCH_3)_2$ versucht wurden, wurde auch mit $Hg_2(NO_3)_2$ ein Niederschlag erhalten, der anfangs weiß war, später gelblichgrün wurde.

Die Untersuchung dieses Körpers hat in gewisser Hinsicht zur Kenntnis der Fällungen des $Hg(NHCOCH_3)_2$ wesentlich beigetragen.

Das Product zeigte folgende Eigenschaften:

Mit Ammoniak schwärzte es sich, woraus auf die Anwesenheit des Hg in Mercuroform geschlossen werden konnte.

Im Glühröhrchen erhitzt, wurden braune Salpetersäuredämpfe entwickelt.

Mit Na_2S und NaOH trat keine NH_3-Entwickelung auf.

Es wurde außerdem nachgewiesen, dass auch Hg in Mercuriform in der Verbindung vorhanden sei.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

In 100 Theilen:

Hg	83·39	83·61	83·54
N	2·95	3·06	
NO_3	12·68	12·71	

Hg als Oxydul ... 41·50 Hg als Oxyd ... 41·63.

Diese Zahlen entsprechen genau der Zusammensetzung

$$Hg—O—Hg—NO_3$$

mit folgenden Analysenzahlen:

In 100 Theilen:

Hg ...... 83·68 N ..... 2·93

NO_3 ..... 12·97

Hg als Oxydul }
Hg als Oxyd } 41·83.

Ein Körper von der gleichen procentischen Zusammensetzung wurde bereits von Kane und Marignac (siehe Gmelin's Handbuch) dargestellt, doch stimmt er in einzelnen seiner Eigenschaften nicht mit dem von mir erhaltenen überein.

Da aus den Versuchen mit Quecksilberacetamid hervorgieng, dass es sich in wässeriger Lösung so wie HgO verhält (es liefert mit NH_3 die Millon'sche Base, mit NH_4NO_3 ihr Nitrat), so habe ich vermuthet, dass der mit $Hg_2(NO_3)_2$ dargestellte Körper auch aus HgO durch Einwirkung von $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung erhalten werden könne. Da ich über eine derartige Reaction weder in Gmelin's, noch Dammer's Handbuch Näheres fand, führte ich diesen Versuch selbst aus.

Wenn man gelbes HgO in eine erwärmte Lösung von $Hg_2(NO_3)_2$ einträgt und kocht, wird das Oxyd immer lichter, und schließlich entsteht thatsächlich ein Körper, der nahezu dieselbe grünlichgelbe Farbe besitzt wie der aus $Hg(NHCOCH_3)_2$ hergestellte.

Die Hg-Bestimmung lieferte das Resultat:

In 100 Theilen:

Hg..... 83·54 83·63,

so dass wohl der Schluss gestattet ist, dass beide Körper identisch sind.

Die vorliegende Arbeit hat folgende Resultate ergeben:

Die Jodäthylversuche sprechen dafür, dass in den besprochenen Verbindungen das Hg nur mit einer Valenz an den Stickstoff gebunden ist.

In dem Capitel über die Constitution dieser Verbindungen wurden die Gründe dargelegt, welche folgende Formeln am wahrscheinlichsten machen:

a) Für den unschmelzbaren Präcipitat:

$$Hg\langle^{Cl}_{NH_2}.$$

b) Für den schmelzbaren Präcipitat:

$$Hg\begin{cases} NH_3Cl \\ NH_3Cl \end{cases} \quad \text{oder} \quad Hg\begin{cases} Cl \\ NH_3—NH_3—Cl \end{cases}.$$

c) Für die Salze der Millon'schen Base:

$$\begin{matrix} Hg\langle^{Cl} \\ \rangle O \\ Hg\langle_{NH_2} \end{matrix}$$

und analog für die Base selbst und ihre Entwässerungsproducte.

Im dritten Theile der Arbeit wurde eine neue Reaction beschrieben, die es möglich macht, die Millon'sche Base, ihre Salze, sowie substituierte Salze durch directe Fällung darzustellen.

Das letzte Capitel des dritten Theiles endlich zeigte mit besonderer Deutlichkeit, dass das Quecksilberacetamid in wässeriger Lösung sich so verhält wie Quecksilberoxyd.

XX. SITZUNG VOM 16. OCTOBER 1902.

Geheimrath Prof. Emil Fischer in Berlin und John William Baron Rayleigh in Witham, Essex, sprechen den Dank für ihre Wahl zu correspondierenden Mitgliedern im Auslande aus.

Prof. Dr. Ladislaus Weinek in Prag übersendet eine Abhandlung mit dem Titel: »Zur Theorie des Spiegel-Sextanten«.

Prof. Dr. Egon Ritter v. Oppolzer in Innsbruck übersendet eine Mittheilung: »Über die Sternzahl auf einer photographischen Platte«.

Das w. M. Prof. F. Becke berichtet über den Fortgang der geologischen Beobachtungen am Nordende des Tauerntunnels.

Versiegelte Schreiben zur Wahrung der Priorität sind eingelangt:

I. von k. k. Polizei-Agent Andreas Grassmugg in Wien mit der Aufschrift: »Trichter«,

II. von k. u. k. Regimentsarzt Dr. Hermann Mayer in Wien mit der Aufschrift: »Teleakust und Akustometer«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Comitato per le Onoranze à Francesco Brioschi: Opere matematiche di Francesco Brioschi; Tomo II. Mailand, 1902. 4°.

XXI. SITZUNG VOM 23. OCTOBER 1902.

Herr G. Herglotz in München übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Über die scheinbaren Helligkeitsverhältnisse eines planetarischen Körpers mit drei ungleichen Hauptachsen«.

Das c. M. Prof. C. Doelter berichtet über seine Arbeiten am Monzoni in Südtirol.

Das w. M. Prof. F. Becke überreicht im Anschlusse an diesen Bericht eine Mittheilung von Dr. J. A. Ippen: »Analyse eines nephelinporphyritischen Gesteines (Allochetit) von Allochet (Monzoni)«.

Das w. M. k. u. k. Intendant Hofrath F. Steindachner überreicht eine Abhandlung von Custos Friedrich Siebenrock, betitelt: »Zur Systematik der Schildkrötenfamilie *Trionychidae* Bell nebst der Beschreibung einer neuen *Cyclanorbis*-Art.«

Das w. M. Hofrath A. Lieben legt folgende drei Arbeiten vor:

I. »Über einige Derivate des *m*-Acetamidobenzaldehyds«, von P. Friedländer und R. Fritsch.

II. »Über einige Derivate des *o*- und *p*-Amidobenzaldehyds«, von Paul Cohn und Ludwig Springer.

III. »Untersuchung des Absorptionsspectrums von Indigotin, Amidoindigo und Diazoindigo«, von Hofrath J. M. Eder in Wien.

Dr. Franz Schaffer legt einen vorläufigen Bericht über eine Reise im Istrandscha Dagh vor.

Dr. Oscar Frankl in Wien legt eine Abhandlung vor, welche den Titel führt: »Ligamentum uteri rotundum.«

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Alleghany Observatory: Miscellaneous scientific papers, No 5, 6, 7. By F. L. O. Wadsworth.

Koch, K. R.: Relative Schweremessungen, ausgeführt im Auftrage des königl. Ministeriums des Kirchen- und Schulwesens. II. Stuttgart, 1902. 8⁰.

West Hendon House Observatory in Sunderland: Publications, No II. By T. W. Backhouse. Sunderland, 1902. 4⁰.

Über einige Derivate des *m*-Acetylamidobenzaldehyds

von

P. Friedländer und **R. Fritsch.**

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. Technologischen Gewerbemuseums in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. October 1902.)

m-Amidobenzaldehyd gehört zu den bisher am wenigsten untersuchten Substitutionsproducten des Benzaldehyds. Die Ursache dafür liegt in der großen Condensationsfähigkeit der Verbindung, welche in reinem, nicht condensierten Zustande noch nicht erhalten werden konnte. Es gelingt zwar, salzsaure Lösungen herzustellen, in welchen anscheinend das salzsaure Salz des *m*-Amidobenzaldehyds enthalten ist. Dieselben lassen sich mit salpetriger Säure glatt diazotieren und die Diazoverbindung zu *m*-Oxybenzaldehyd verkochen; sie scheiden ferner auf Zusatz von Platinchlorid ein gut krystallisierendes Platindoppelsalz ab.[1] Versucht man aber aus diesen Lösungen den freien Amidobenzaldehyd durch Alkalien oder Acetate abzuscheiden, so erhält man nur amorphe, harzige Producte, in welchen jedenfalls wasserärmere Condensationsproducte des *m*-Amidobenzaldehyds vorliegen, die überdies je nach der Darstellung aus einem Gemenge von verschiedenen Substanzen bestehen.

Über die Darstellung des *m*-Amidobenzaldehyds durch Reduction des *m*-Nitrobenzaldehyds haben F. Tiemann und Ludwig[2] und S. Gabriel (l. c.) einige Angaben gemacht.

[1] S. Gabriel, Ber., XVI, 2000.

[2] Ber., XV, 2044.

Erstere benützten als Reductionsmittel Zinnchlorür und Salzsäure, doch lässt sich aus der sauren, zinnhältigen Lösung der entstandene *m*-Amidobenzaldehyd nur äußerst unbequem in fester, condensierter Form zinnfrei abscheiden.

Auch das von Gabriel angegebene Reductionsverfahren ist für die Darstellung von einigermaßen größeren Quantitäten unvortheilhaft; derselbe trägt eine Lösung des *m*-Nitrobenzaldehyds in circa 20 Theilen Alkohol in eine heiße, mit Ammoniak gefällte Lösung von Eisenvitriol ein und filtriert das Reactionsgemisch schnell mit Hilfe einer Saugpumpe. Das anfänglich klare Filtrat trübt sich sehr bald und scheidet ein gelblichweißes Gerinnsel ab. Durch wiederholtes Umkrystallisieren desselben aus siedendem Eisessig, Lösen in Salzsäure, wobei ein Theil ungelöst bleibt, Fällen der Lösung durch Natronlauge und Wiederumkrystallisieren aus Eisessig erhielt er mikroskopische Nädelchen, welche vielleicht als Acetylverbindung eines condensierten Amidobenzaldehyds aufzufassen sind. Durch Lösen in Salzsäure scheint daraus Amidobenzaldehyd regeneriert zu werden. Bessere Resultate erhält man nach einem Reductionsverfahren, das von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning, D. R. P. 62.950 und 66.241, beschrieben ist.[1] Statt von *m*-Nitrobenzaldehyd geht man hiebei von der Bisulfitverbindung desselben aus und führt dieselbe durch Einwirkung von zweckmäßig neutralen Reductionsmitteln in die Bisulfitverbindung des *m*-Amidobenzaldehyds über, die dann durch Kochen mit Säuren gespalten wird.

Wir verfuhren im wesentlichen nach den Angaben des D. R. P. 66.241, wonach die Bisulfitverbindung des *m*-Nitrobenzaldehyds durch Eisenvitriol und Schlemmkreide in der Hitze reduciert wird, aber obwohl die Reduction hiebei glatt verläuft, ist die Abscheidung des festen, condensierten *m*-Amidobenzaldehyds eine recht unbequeme und nicht immer gleich verlaufende Operation.

Bildungsweise und Eigenschaften des *m*-Amidobenzaldehyds waren zur näheren Untersuchung nicht gerade einladend.

[1] Frdl. III, .61.

Wir fanden nun, dass sich die amorphen Condensationsproducte des *m*-Amidobenzaldehyds durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid leicht und glatt in eine beständige, gut krystallisierende Verbindung überführen lassen, aus deren ganzem Verhalten hervorgeht, dass bei dieser Reaction eine Aufspaltung der Condensationsproducte eintritt unter Bildung des monomolecularen *m*-Acetamidobenzaldehyds von der Formel $C_9H_9NO_2$.

Diese Verbindung, welche mit dem von Gabriel dargestellten Acetylderivat $C_{23}H_{17}N_3O$ nicht die geringste Ähnlichkeit besitzt, lässt sich nun glatt in eine Reihe von Derivaten überführen, in welchen zunächst die Acetamidogruppe noch conserviert bleibt. Durch Verseifung dieser Verbindungen erhält man dann Derivate des *m*-Amidobenzaldehyds, die sich vor diesem durch eine viel größere Beständigkeit vortheilhaft auszeichnen.

m-Acetylamidobenzaldehyd

COH

NH.CO.CH_3

Zur Darstellung dieser Verbindung verwandten wir in erster Linie den aus der Bisulfitverbindung des *m*-Nitrobenzaldehyds durch Reduction mit Eisensulfat dargestellten condensierten *m*-Amidobenzaldehyd.

Derselbe löst sich beim Erwärmen in circa zwei Theilen Essigsäureanhydrid. Man kocht einmal auf, setzt Wasser zu und nach der Zersetzung des Essigsäureanhydrids Natronlauge in kleinem Überschusse.

Der gebildete *m*-Acetamidobenzaldehyd scheidet sich dabei als schwach gelbliches, in der Kälte dickes Öl aus, das erst nach längerer Zeit fest wird. Zur Reinigung schüttelt man es zweckmäßig sofort mit Äther aus und löst die beim Verdampfen des Äthers sich ausscheidende krystallinische Masse in viel heißem Benzol. Beim langsamen Verdunsten der Benzol-

lösung erhält man die Verbindung rein in weißen glänzenden Blättchen, welche bei 84° C. schmelzen.

m-Acetylamidobenzaldehyd löst sich sehr leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Essigäther, schwieriger in krystallisiertem Zustande in Äther, schwer in Benzol, Toluol, Ligroin, Wasser. Er besitzt kein großes Krystallisationsvermögen und scheidet sich aus den erstgenannten Lösungsmitteln leicht ölig aus und erstarrt dann erst nach längerem Stehen. Auffallend ist die Löslichkeit in mäßig concentrierter Salzsäure in der Kälte. Nach kurzem Stehen der stark salzsauren Lösung wird der Aldehyd durch Wasser unverändert wieder ausgeschieden, bei längerem Stehen tritt jedoch Verseifung unter Abspaltung der Acetylgruppe ein, wobei der zunächst gebildete *m*-Amidobenzaldehyd in ein Condensationsproduct übergeht.

Die Analyse ergab:

0·2004 *g* Substanz gaben 16 cm^3 N bei 23° C. und 744 *mm*.

0·1201 *g* Substanz gaben 0·2924 *g* CO_2 und 0·0616 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_9NO_2$	Gefunden
N	8·58	8·86
C	66·26	66·40
H	5·51	5·70

Dass in dieser Verbindung in der That ein einfacher *m*-Acetylamidobenzaldehyd vorliegt, ergibt sich aus seiner glatten Löslichkeit in Bisulfit, sowie aus der Bildung eines Oxims, das man leicht durch Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin zu einer mit Soda alkalisch gemachten Lösung des Aldehyds erhält. Die Verbindung bildet gelblichweiße Nadeln vom Schmelzpunkte 185° C., die sich in Natronlauge ohne Zersetzung lösen.

Stickstoffbestimmung:

0·1724 *g* Substanz lieferten 24·6 cm^3 N bei 22° C. und 752 *mm*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_2$	Gefunden
N	15·72	16·04

o-Nitro-*m*-Acetylamidobenzaldehyd

NO_2 — COH — $NH.CO.CH_3$

Die Nitrierung des *m*-Acetylamidobenzaldehyds nahmen wir anfänglich in der Weise vor, dass wir den Aldehyd in concentrierter Schwefelsäure lösten und hiezu die berechnete Menge Salpeterschwefelsäure unter Abkühlung zufließen ließen.

Hiebei ist aber eine partielle Verseifung des Acetylamidobenzaldehyds infolge der Einwirkung der concentrierten Schwefelsäure auf noch nicht nitrierten Aldehyd auch bei sehr schnellem Arbeiten kaum zu vermeiden, und da wir fanden, dass eine weitergehende Nitrierung auch bei Anwendung von etwas überschüssiger Salpetersäure nicht eintritt, verfuhren wir zweckmäßig in folgender Weise:

10 *g* Acetamidobenzaldehyd wurden in Eisessig warm gelöst und nach dem Erkalten in eine Mischung von 20 *g* rauchender Salpetersäure und 60 *g* concentrierter Schwefelsäure unter Wasserkühlung und Rühren einlaufen gelassen. Nach einstündigem Stehen gießt man auf Eis, filtriert den ausgeschiedenen *o*-Nitro-*m*-Acetylamidobenzaldehyd ab und krystallisiert ihn aus verdünntem Alkohol um.

Die Verbindung bildet bräunlichgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkte 161° C., sie löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem, aus dem sie sich in centimeterlangen, glänzenden, gelben Nadeln wieder abscheidet. Auch aus heißem Xylol, in dem sie in der Kälte sehr schwer löslich ist erhält man sie in schönen Nadeln krystallisiert.

Sie ist sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig. An sich geruchlos, reizt die Verbindung staubförmig schon in minimalen Quantitäten heftig zum Niesen.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·1112 *g* Substanz gaben 0·2124 *g* CO_2 und 0·0409 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_8N_2O_4$	Gefunden
C..........	51·92	52·09
H	3·85	4·09

Die Verbindung vereinigt sich in normaler Weise mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin. Das Hydrazon

$$CH{=}N{-}NHC_6H_5$$
$$NO_2 \quad C_6H_3 \quad NHCOCH_3$$

ist in Wasser unlöslich und krystallisiert aus Aceton in rothen Krystallen. Schmelzpunkt 247° C., schwer löslich in Benzol, leichter in Alkohol und noch leichter in Essigäther.

Das Oxim bildet röthlichgelbe Nadeln, löslich in Alkohol, Essigäther und Natronlauge. Schmelzpunkt 189° C.

Die Analyse des Oxims ergab folgende Zahlen:

0·1118 *g* Substanz gaben 18·8 cm^3 N bei 20° C. und 754 *mm*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_9N_3O_4$	Gefunden
N	18·83	18·90

Bei der Nitrierung des *m*-Acetamidobenzaldehyds konnte die Bildung von isomeren Nitroverbindungen nicht beobachtet werden.

Die Nitrierung verläuft vielmehr glatt und fast quantitativ. Welche Stellung der eintretenden Nitrogruppe zukommt, war nicht mit Sicherheit vorauszusagen, da beim Nitrieren von

Benzaldehyd die Nitrogruppe zur Aldehydgruppe fast ausschließlich in die *m*-Stellung tritt, während Acetanilid beim Nitrieren *p*-Nitroacetanilid liefert. Der hier gewonnene Nitro-*m*-Acetamidobenzaldehyd konnte daher eine der beiden folgenden Formeln haben:

COH | COH
NO_2 1. $NHCOCH_3$ | NO_2 2. $NHCOCH_3$

Die weitere Untersuchung ergab, dass der Verbindung die Stellung 2 zukommt, d. h. als ein Derivat des *o*-Nitrobenzaldehyds aufzufassen ist. Es geht dies zweifellos hervor aus der leichten Überführbarkeit der Verbindung in Acetamidoindigo, sowie aus der Veränderung, welche die Substanz bei der Einwirkung des Lichtes erfährt.

Setzt man nämlich eine Lösung des *o*-Nitro-*m*-Acetamidobenzaldehyds in Benzol einige Zeit der Sonne aus, so scheidet sich ein gelblichweißer Niederschlag ab, der die charakteristischen Eigenschaften einer Nitrosocarbonsäure hat. Die Verbindung, die aller Wahrscheinlichkeit nach als *o*-Nitroso-*m*-Acetylamidobenzoesäure

COOH
NO $NHCOCH_3$

aufzufassen ist, löst sich ohne Veränderung in Soda und wird daraus durch Säuren in mikroskopischen Nädelchen wieder ausgefällt.

Die Verbindung ist in Eisessig mit der für Nitrosoverbindungen charakteristischen grünen Farbe löslich. Beim Erkalten scheiden sich unter Entfärbung der Lösung schwach gelbliche Nädelchen wieder aus.

Die *o*-Nitroso-*m*-Acetylamidobenzoesäure zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei circa 240° C.

Bei der Oxydation des *o*-Nitro-*m*-Acetylamidobenzaldehyds mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat resultiert

eine Nitroacetylamidobenzoesäure, Schmelzpunkt 225° C., die aus Eisessig in büschelförmigen Nädelchen krystallisiert.

Nitroamidobenzaldehyd

NO_2

COH

NH_2

Auffallenderweise löst sich der vorstehend beschriebene Nitroacetamidobenzaldehyd in mäßig concentrierter Natronlauge in der Kälte glatt und ohne Veränderung auf, wobei offenbar das Amidwasserstoffatom durch Natrium ersetzt wird; lässt man die Lösung einige Zeit stehen, so scheiden sich, sehr viel schneller beim Erhitzen, glänzende, rothbraune Krystalle aus, die, nach dem Abfiltrieren und Auswaschen aus Wasser umkrystallisiert, in feinen gelben Nadeln erhalten werden können.

Wie aus der Analyse hervorgeht, liegt hier Nitroamidobenzaldehyd vor, der übrigens auch durch Verseifen der Acetylgruppe mit starken Säuren erhalten werden kann. (Bei längerer Einwirkung von Natronlauge ist das Auftreten von Ammoniak vermuthlich unter gleichzeitiger Bildung von *o*-Nitro-*m*-Oxybenzaldehyd zu beobachten.)

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1100 *g* Substanz gaben 0·2038 *g* CO_2 und 0·0391 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_6N_2O_3$	Gefunden
C	50·60	50·44
H	3·62	3·94

Das Hydrazon bildet, aus verdünntem Aceton krystallisiert, rothe Nadeln vom Schmelzpunkte 212° C.

Acetamidonitrophenylmilchsäureketon

NO_2
CH.OH—CH_2COCH_3

$NHCOCH_3$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Nitroacetamidobenzaldehyd in Aceton gelöst, mit Eis bis zur beginnenden Trübung versetzt und hierauf Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction vorsichtig zugesetzt. Die Reaction verläuft sehr schnell und ist sicher beendet, wenn sich aus der etwas dunkler gefärbten Flüssigkeit eben anfängt etwas Indigo abzuscheiden. Man versetzt hierauf mit Wasser, säuert mit verdünnter Essigsäure schwach an und kocht das überschüssige Aceton fort. Aus der eventuell filtrierten Lösung scheidet sich das gebildete Keton beim Erkalten in feinen, voluminösen, fast farblosen, glänzenden Nadeln ab, die zur Reinigung aus Wasser umkrystallisiert werden.

Man erhält so farblose Nädelchen, welche lufttrocken bei 62° C. schmelzen und noch zwei Molecüle Krystallwasser enthalten.

0·3777 *g* Substanz verloren, im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet (48 Stunden), 0·0458 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O_5+2H_2O$	Gefunden
H_2O......	12·68	12·12

Das Krystallwasser entweicht bereits zum Theile beim langen Liegen in trockener Luft. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 142° C. Sie ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig, Essigäther, Pyridin, schwerer in Benzol, Toluol etc.

Kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid verändert die Verbindung nicht.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·0998 *g* Substanz gaben 0·1968 *g* CO_2 und 0·0506 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{11}N_2O_5$	Gefunden
C..........	54·13	53·78
H	5·26	5·14

Diacetyldiamidoindigo.

Dass in obiger Verbindung in der That das Acetamidonitrophenylmilchsäureketon vorliegt, ergibt sich aus seiner leichten Überführbarkeit in Diacetyldiamidoindigo. Man löst die Verbindung in heißem Wasser und fügt etwas Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu. Bei kurzem Erwärmen scheiden sich dunkelblaue amorphe Flocken aus. welche abfiltriert und nacheinander mit Wasser, verdünnten Säuren, Alkohol und Äther gewaschen wurden.

Der so erhaltene Farbstoff ist fast in allen Lösungsmitteln, namentlich auch in denjenigen, welche zur Krystallisation von Indigblau benützt werden können, wie siedendes Naphtalin. Phenol, Acetanilid, ferner auch in Pyridin fast unlöslich und konnte daher nicht krystallisiert erhalten werden.

Beim trockenen Erhitzen sublimiert er nur zum geringsten Theile, während die Hauptmenge verkohlt. Angesichts der Unmöglichkeit einer weiteren Reinigung wurde von einer Analyse Abstand genommen.

Der Farbstoff lässt sich ebenso wie Indigblau selbst aus dem Keton auch auf der Faser erzeugen, und die Nuance der so erhaltenen Färbung ähnelt der des gewöhnlichen Indigblau außerordentlich.

In concentrierter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit rein blauer Farbe löslich. Beim Erwärmen mit etwas verdünnterer Säure tritt eine Abspaltung der Acetylgruppen ein unter Bildung von

Diamidoindigo

NH_2 CO CO NH_2

C=C

NH NH

Man kocht zweckmäßig mit einer verdünnten Säure vom Siedepunkte 120 bis 130° einige Minuten, verdünnt dann mit Wasser und filtriert den ausgeschiedenen Niederschlag, welcher aus dem Sulfat des Diamidoindigos besteht, ab und wäscht die überschüssige Schwefelsäure mit Wasser auf dem Filter aus. Hierauf wird auf demselben mit verdünntem Ammoniak das Sulfat zersetzt, die Schwefelsäure wieder durch Auswaschen mit Wasser vollständig entfernt und der zurückbleibende Diamidoindigo durch Übergießen von sehr verdünnter Salzsäure auf dem Filter in Lösung gebracht. Man erhält eine intensiv dunkelblaue Lösung des salzsauren Salzes von Diamidoindigo, welches sich durch Kochsalz in amorphen blauen Flocken ausscheidet, welche in Wasser leicht löslich sind. Beim Stehen der wässerigen Lösung an der Luft tritt allmählich Zersetzung ein. Es scheidet sich ein schwarzblauer Niederschlag aus, und die Flüssigkeit entfärbt sich.

Verdünnte Schwefelsäure oder Sulfate scheiden das in Wasser fast unlösliche Sulfat des Diamidoindigos aus. Der freie Farbstoff konnte selbst nicht in krystallisierter Form erhalten werden und scheint an der Luft ebenfalls eine allmähliche Zersetzung zu erleiden, wobei er seine Löslichkeit in verdünnten Säuren einbüßt. Auch hier musste von einer Analyse Abstand genommen werden.

Hinsichtlich der Nuance der Lösung des salzsauren Diamidoindigos sind wir Herrn Hofrath Prof. Eder für die nachfolgenden Mittheilungen zu großem Danke verpflichtet.

Eine charakteristische Farbenveränderung zeigt die salzsaure Lösung des Diamidoindigos auf Zusatz einiger Tropfen Nitrit in der Kälte. Die blaue Farbe schlägt hiebei in eine rothviolette um, und die Lösung zeigt nun ein wesentlich verändertes Absorptionsspectrum.

In der Lösung ist sehr wahrscheinlich die Tetrazoverbindung des Diamidoindigos enthalten; beim Erwärmen tritt völlige Zersetzung unter Abscheidung von dunklen Flocken ein. Beim Eingießen in eine alkalische Lösung von β-Naphtoldisulfosäure R. bildet sich ein braunvioletter Disazo-Farbstoff, dessen Lösung kein charakteristisches Absorptionsspectrum mehr zeigt.

Über einige Jod- und Bromderivate des Thymols

von

Dr. techn. **Paul Dannenberg.**

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. October 1902.)

Die Natur jener Niederschläge, welche durch Fällung von alkalischen Phenollösungen mit J-JK-Lösung entstehen, ist trotz der über diesen Gegenstand vorliegenden Arbeiten noch keineswegs aufgeklärt. Mich interessierte vor allem jener aus dem Thymol erhaltene Körper, da dieser, nach einem Patente von Messinger und Vortmann fabriksmäßig dargestellt, unter dem Namen Aristol[1] als Antisepticum Verwendung findet. Messinger und Vortmann geben diesem, sowie allen aus anderen Phenolen auf analoge Weise erhaltenen Körpern ihrer Alkaliunlöslichkeit wegen die Halogenoxylformel,[2] welcher Ansicht ich aus hier des Näheren zu entwickelnden Gründen nicht beipflichten kann.

Da nun das Jodierungsproduct des Thymols sehr leicht Jod abgibt, so dass es analysenrein überhaupt nicht festgehalten werden kann, gieng ich von Bromsubstitutionsproducten des Thymols aus, um so zu beständigeren Verbindungen zu gelangen.

Im folgenden mögen zuerst meine bezüglich der Bromsubstitutionsproducte gemachten Beobachtungen Erwähnung finden.

---

[1] D. R. P. 49739 (9. März 1889).

[2] Berl. Ber., *22*, 2312.

Das Ergebnis der Bromierung des Thymols ist ein verschiedenes, je nachdem 1 oder 2 Molecüle Brom auf 1 Molecül Thymol zur Einwirkung gebracht werden. Während im ersten Falle (bei directer Bromierung in Eisessiglösung) *p*-Monobromthymol[1] erhalten wird (*o*-Monobromthymol[2] kann analog nicht dargestellt werden), resultiert im zweiten Falle ein bernsteingelb gefärbter, öliger Körper, welcher entgegen der von Kehrmann[3] aufgestellten Ansicht kein Thymolsubstitutionsproduct mehr sein kann, da er in Alkalien unlöslich ist, damit vielmehr unter Abscheidung eines gelblich-weißen Niederschlages reagiert, wobei ein chinonartiger Geruch auftritt.

Die Daten zur Herstellung dieses Körpers sind in Kehrmann's Abhandlung enthalten. Zur Reinigung wurde das erhaltene Öl wiederholt mit sehr verdünnter Natriumthiosulfatlösung (zur Entfernung des überschüssigen Broms) und sodann wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt und schließlich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

(Um das Zurückbleiben etwa unveränderten Thymols zu verhindern, ist es gut, mehr als berechnet Brom anzuwenden; ein höher bromiertes Thymolderivat entsteht nicht.)

Auf diese Weise wird das Product als klares, bernsteingelbes Öl erhalten, welches bei —14° C. zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Die Analyse ergab:

I. 0·2152 *g* gaben 0·3054 *g* CO_2 und 0·0723 *g* H_2O.
II. 0·2385 *g* gaben 0·2886 *g* AgBr (Glühen mit Kalk).

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{12}Br_2O$	Gefunden I	Gefunden II
C	38·97	38·70	—
H	3·9	3·74	—
Br	51·98	—	51·49

[1] Mazzara, Gazetta chim. ital. *16*, 195; *18*, 514; *19*, 61, 160, 337; *20*, 140; *23*, 183. — Plancher, Gazetta chim. ital. *23*, 76.

[2] Claus und Krause, Journ. f. pr. Chem. [2], *43*, 347.

[3] Berl. Ber. *22*, 3266.

Schon die Thatsache der Alkaliunlöslichkeit ließ mich vermuthen, dass ich es hier mit einem Körper zu thun hätte, der den von Zincke[1] aus den verschiedensten Phenolen dargestellten Ketobromiden analog ist. Um die Structuranalogie dieses Körpers mit den Zincke'schen Paraketobromiden zu erkennen, unterwarf ich Thymol der Einwirkung von Bromkalk[2] und fand, dass hier thatsächlich derselbe Körper entsteht.

Die Stellung der beiden Bromatome ist nach den Resultaten Kehrmann's, der durch Oxydation des eben beschriebenen Ketobromides das *o*-Bromthymochinon erhielt, sofort klar. Die Metastellung zum Thymolhydroxyl ist frei.

Es kommt dieser Verbindung darum die Constitution

CH_3; H, Br; Br; H; =O; C_3H_7

zu. Wird dieser Körper der Destillation im Vacuum unterworfen, so erhält man ein nahezu farbloses Öl, welches nunmehr in Alkalien leicht löslich ist. Diese Verbindung ist das *o*-*p*-Dibromthymol.

Da dieses aus dem analysenreinen Ketobromid erhalten worden war, konnte ich mich mit der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff begnügen:

I. 0·3448 *g* gaben 0·4950 *g* CO_2 und 0·1219 *g* H_2O.
II. 0·5410 *g* gaben 0·7578 *g* CO_2 und 0·1914 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{12}Br_2O$	Gefunden I	Gefunden II
C	38·97	39·15	38·82
H	3·9	3·9	4·13

[1] Berl. Ber. *21*, 1027, 3378, 3540; *22*, 3766; *24*, 912; *25*, 2219; *26*, 311, 498; *27*, 537.

[2] Zincke, Ann. f. Chem. u. Pharm., *320*, 145. — Vergl. auch Foster, Dissertation Marburg 1898; Hedenström, Dissertation Marburg 1899; Wagner, Dissertation Marburg 1899.

Der Siedepunkt liegt bei 17—20 *mm* Druck zwischen 180° und 186°, der Erstarrungspunkt bei —12 bis —13° C.

Die hier dargestellten Beobachtungen finden ihre ungezwungene Erklärung:

Bei der Einwirkung von 2 Molecülen Brom auf 1 Molecül Thymol tritt zuerst Bildung von *p*-Monobromthymol ein (siehe oben); durch den Eintritt des zweiten Bromatoms erfolgt bei dieser Art der Einwirkung eine Verschiebung der Bindungen im Kerne und eine Wanderung der an diesen angelagerten Atome unter Bildung einer hydrocyclischen Verbindung; durch die Destillation erfolgt Atomwanderung und Bindungswechsel im entgegengesetzten Sinne.

Schematisch lässt sich dies in folgender Weise darstellen:

1.

CH_3, OH, C_3H_7 $+ Br_2 =$ CH_3, Br, OH, C_3H_7 $+ HBr;$

p-Monobromthymol

2.

CH_3, Br, OH, C_3H_7 $+ Br_2 =$ CH_3, H, Br, Br, H, $= O$, C_3H_7 $+ HBr;$

o-Brom-*p*-Ketobromid

3.

CH_3, Br, H, Br, H, $= O$, C_3H_7 $=$ CH_3, Br, Br, OH, C_3H_7

o-*p*-Dibromthymol.

Das gleiche Dibromthymol lässt sich auch durch Einwirkung von Natriumbromidbromat auf Thymol und nachheriges Ansäuern erhalten. Hier wurde wie folgt verfahren:

15 *g* NaOH wurden in 500 cm^3 Wasser gelöst und 33 *g* Brom hinzugefügt. Das Brom wurde durch Erwärmen in Lösung gebracht und dann so lange gekocht, bis sämmtliches unterbromigsaure in bromsaures Natrium übergegangen war. Sodann wurden 15 *g* Thymol in 300 cm^3 Wasser, welches 15 *g* NaOH gelöst enthielt, aufgelöst, die aufgekochte Flüssigkeit mit der Bromidbromatlösung vereinigt und das Reactionsgemisch eine halbe Stunde im Kochen erhalten. Dabei darf kein Niederschlag entstehen; bildet sich ein solcher, so war das Hypobromit noch nicht vollständig in Bromat verwandelt. Die Flüssigkeit nimmt schließlich eine hellgelbe Farbe an. Nach dem Erkalten gießt man sie in viel verdünnte Schwefelsäure, wobei durch das freiwerdende Brom sofort das Substitutionsproduct entsteht. Die Reinigung kann durch Ausschütteln mit Thiosulfatlösung und Wasser und durch Vacuumdestillation vorgenommen werden. Der Siedepunkt liegt unter 20 *mm* Druck bei 186° C. Hier steigt während der Destillation die Temperatur gleichmäßig, während bei der Destillation des Ketobromides die Temperatur bei 40° C. längere Zeit constant bleibt, wobei sich gleichzeitig die Flüssigkeit unter heftigem Aufkochen verfärbt. Die durch Erhitzen dem Körper zugeführte Energie wird also zuerst zur Umwandlung in das Bromsubstitutionsproduct verwendet und ist diese vollständig, so tritt rasche Erhöhung der Temperatur bis zum Siedepunkte ein.

Die Analyse des auf dem zuletzt angegebenen Wege hergestellten Dibromthymols ergab:

I. 0·3565 *g* gaben 0·1249 *g* H_2O und 0·5103 *g* CO_2.
II. 0·2357 *g* gaben 0·2867 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{12}Br_2O$	Gefunden I	Gefunden II
C	38·97	39 05	—
H	3·9	3·9	—
Br	51·98	—	51·76

Die Identität dieser beiden Dibromthymole wurde durch Darstellung der Benzoësäureester erwiesen, welche in Aussehen

und Schmelzpunkt übereinstimmen. Die Benzoylierung wurde nach L. Claisen[1] vorgenommen. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert, wird der Ester in Form feiner, zu Rosetten zusammengewachsener farbloser Nadeln vom Schmelzpunkte 80 bis 81° C. erhalten.

Die Analyse dieses Productes, welchem die Constitution

CH_3

Br Br

$O.C_6H_5.CO$

C_3H_7

zukommt, ergab:

I. 0·2316 *g* gaben 0·4176 *g* CO_2 und 0·0761 *g* H_2O.
II. 0·2366 *g* gaben 0·4281 *g* CO_2 und 0·0884 *g* H_2O.
III. 0·2196 *g* gaben 0·1998 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{17}H_{16}Br_2O_2$	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III
C........	49·51	49·18	49·35	—
H........	3·88	3·65	3·97	—
Br.......	38·88	—	—	38·31

Durch Einwirkung von Alkalibromidbromat auf Thymol und nachheriges Ansäuern habe ich noch ein alkalilösliches Bromsubstitutionsproduct erhalten, welches in großen, anscheinend hexagonalen Platten von gelber Farbe vom Schmelzpunkte 50 bis 51° C. krystallisierte. Leider habe ich es nur in so geringen Mengen erhalten, dass ich es nicht vollständig reinigen konnte; die Darstellung ist mir bis jetzt ein zweitesmal nicht gelungen. Beim Aufbewahren zersetzt es sich leicht unter Bromabgabe, wobei die Krystalle zerfließen und Dibromthymol entsteht.

Zwei Brombestimmungen ergaben ungefähr 60 und 64%, was auf das Vorhandensein eines Tribromthymols (theoretisch 62·02% Brom) hindeuten würde.

---

[1] Berl. Ber. *27*, 3182 (1894).

Ich muss vorläufig noch unentschieden lassen, ob dem Körper die Zusammensetzung

CH_3 / Br, Br / Br, OH / C_3H_7 oder CH_2Br / Br, Br / OH / C_3H_7

zukommt.

Bevor ich auf die Besprechung der Jodierungsproducte des Thymols eingehe, möchte ich auf die über die Constitution derselben vorliegenden Anschauungen in den Abhandlungen von Lautemann,[1] Kekulé,[2] Kämmerer und Benzinger,[3] Carswell,[4] Vaubel,[5] Brenans[6] u. a. m. hinweisen; die Arbeit von Messinger und Vortmann habe ich schon oben angeführt und sie interessiert mich hier vor allem.

Was in den für die Jodierungsproducte der Phenole von diesen letzteren aufgestellten Formeln sofort auffallen muss, ist das Jodoxyl. Die Erklärung der Alkaliunlöslichkeit durch Annahme eines solchen scheint mir nicht ganz ungezwungen, denn die Substituierbarkeit des Hydroxylwasserstoffes eines Phenols durch das elektronegative Halogen ist nicht leicht einzusehen. Ich halte es für viel wahrscheinlicher, dass diesen Verbindungen ebenfalls die Ketonformel zuzuschreiben sei.

Was nun die Befunde Messinger und Vortmann's bezüglich der Titration des Thymols in alkalischer Lösung betrifft, so haben sich die von diesen gemachten Angaben lediglich bestätigt. Jedoch stand die Constitution und vor allem die Moleculargröße des entstandenen rothen Niederschlages nicht fest. Um nun den Körper für diese Bestimmung brauchbar zu machen, entzog ich ihm jenes Jod, welches er so leicht abgibt (Carswell: »encluded iodine«), durch andauerndes

---

[1] Ann. *120*, 137 (1861).

[2] Ann. *131*, 221.

[3] Berl. Ber. *11*, 557.

[4] Chemical News, *68*, 87, 99, 131, 153, 166, 181, 195, 203, 214, 237.

[5] Chemikerzeitung, *24*, 1059, 1077.

[6] Comptes-rendus, *132*, 831.

Kochen mit Alkali. So erhält man schließlich ein sehr beständiges Product von ledergelber Farbe, welches in Wasser nicht, in Alkohol äußerst wenig, in Benzol, Chloroform, Äther leicht löslich ist.

Ein Schmelzpunkt lässt sich nicht angeben.

I. 0·2787 *g* gaben 0·4496 *g* CO_2 und 0·1026 *g* H_2O.
II. 0·1733 *g* gaben 0·2769 *g* CO_2 und 0·0678 *g* H_2O.
III. 0·2870 *g* gaben 0·2442 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{12}JO$	Gefunden		
		I	II	III
C........	43·63	43·79	43·57	—
H........	4·36	4·1	4·3	—
J........	46·27	—	—	45·89

Die Moleculargewichtsbestimmung, nach der Methode der Siedepunktserhöhung ausgeführt, ergab:

0·1345 *g* gaben Siedepunktserhöhung 0·023° C.
0·3089 » » 0·05
0·4561 » » 0·075

in 39·159 *g* $CHCl_3$ als Lösungsmittel.

Daraus ergibt sich als Moleculargewicht

$$\left.\begin{array}{l} M_1 = 536 \\ M_2 = 565 \\ M_3 = 557 \end{array}\right\} M_{theor.} = 550 \text{ für } C_{20}H_{24}J_2O_2.$$

Darnach ist also die von Messinger und Vortmann vermuthete Moleculargröße bewiesen. Die von diesen angegebene Formel weist eine OJ- neben einer CO-Gruppe auf, ohne dass etwas auf das verschiedene Verhalten der —OH-Gruppen hinweisen würde. Ferner zeigt diese Formel noch zwei Wasserstoffe an der Stelle der Bindung zwischen den beiden Kernen, was nach meiner Ansicht den Thatsachen nicht entsprechen kann, da der Körper bei der Reduction Dithymol[1] liefert; denn

[1] Dianin, Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft 1882, 130.

es ist nicht einzusehen, dass bei der Reduction eine Atomwanderung eintreten sollte.

Ich halte diese Verbindungen für bimoleculare Diketohalogenide, also substituierte Chinone der Diphenole.

Für die Jodierung des Thymols gälte dann folgendes Schema:

1. Bildung:

CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

OH + OH $+ 4J_2 =$ H J =O O= H J J $+ 5HJ.$

C_3H_7 C_3H_7 C_3H_7 C_3H_7

2. Zersetzung:

CH_3 CH_3

H J =O O= H J J $+ KOH =$

C_3H_7 C_3H_7

CH_3 CH_3

$=$ H J =O O= H J H $+ KOJ.$

C_3H_7 C_3H_7

Das Vorhandensein von zwei Jodatomen im Zersetzungsproducte geht aus der früher angegebenen Analyse dieses Körpers hervor. Die ungemein leichte Zersetzlichkeit des rothen Jodthymols führe ich auf das Vorhandensein des in Metastellung zur einen Ketogruppe befindlichen Jodatomes zurück, da bei der Bromierung des Thymols in Eisessiglösung ein Eintritt des Halogens in diese Stellung überhaupt nicht statthat. Darnach ist auch verständlich, dass der Eintritt eines zweiten Jodatomes in die Metastellung im zweiten Kerne nicht möglich ist.

In ganz gleicher Weise wie aus dem Thymol selbst lassen sich aus dem Mono- und Dibromthymol solche Jodierungsproducte herstellen. Bei der Titration dieser Verbindungen mit

Jodlösung wurde so verfahren, wie dies von Messinger und Vortmann für Thymol angegeben wurde.

Für Monobromthymol:

0·3740 *g* in 4 Molecüle NaOH zu 100 cm^3 gelöst. Davon je 10 cm^3 mit 50 cm^3 Zehntelnormal-Jodlösung versetzt, durchgeschüttelt, auf 150 cm^3 aufgefüllt und dann je 20 cm^3 nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 mit Zehntelnormal-$Na_2S_2O_3$ zurücktitriert.

1 cm^3 Zehntelnormal-$Na_2S_2O_3$... 0·01253 *g* J.

1 cm^3 Zehntelnormal-$Na_2S_2O_3$... 1·0817 cm^3 Zehntelnormal-J.

	Noch zugesetzt Jodlösung	Zum Zurücktitrieren Thiosulfatlösung	Verbraucht Thiosulfatlösung
I......	0·6 cm^3	6·6 cm^3	6·04 cm^3
II......	0·4	6·5	6·1
III......	—	6·3	6·3
IV......	0·2	6·2	6·1
V......	0·2	6·4	6·2

In den verwendeten 20 cm^3 (siehe oben) der Lösung sind enthalten 6·6 cm^3 Zehntelnormal-Jodlösung; diesen entsprechen 6·10 cm^3 Zehntelnormal-$Na_2S_2O_3$, dagegen das Mittel aus obigen Zahlen 6·12 cm^3 Zehntelnormal-$Na_2S_2O_3$. Es wurde also scheinbar kein Jod verbraucht.

Wird die Jodierung des Monobromthymols in größerem Maßstabe durchgeführt, so wird zuerst (bei gewöhnlicher Temperatur) ein erdbeerfarbener Niederschlag gefällt, der sich jedoch sehr rasch, namentlich wenn die Temperatur auf 35° bis 40° C. gesteigert wird, wieder entfärbt. Die Ausbeute ist ebenso wie beim Thymol quantitativ für die noch anzugebende Zusammensetzung.

0·2583 *g* gaben 0·4578 *g* CO_2 und 0·1035 *g* H_2O.

0·2035 *g* gaben 0·1702 *g* AgBr+AgJ, daraus durch Glühen im Chlorstrome 0·1154 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{24}JBrO_2$	Gefunden	
		I	II
C	47·71	47·79	—
H	4·77	4·63	—
Br	15·96	—	15·77
J	25·25	—	25·15

Aus der Analyse ist zu ersehen, dass ebenso viele Atome Jod eingetreten sind, wie Atome Brom ausgetrieben worden waren. Dadurch erklärt sich auch das Verhalten bei der Titration.

Es kommt dem Körper die Zusammensetzung zu:

CH_3 CH_3
H H
Br J
H =O O= H
C_3H_7 C_3H_7

Wird das *o*-*p*-Dibromthymol der gleichen Jodierung unterworfen, so ergibt sich, dass zum Zurücktitrieren des Jodüberschusses mehr als entsprechend Thiosulfatlösung verbraucht wird. Jedoch habe ich bis jetzt noch keine so genauen Resultate erzielen können, als dass ich sie an dieser Stelle anführen könnte. Ich habe das Product in größerer Menge hergestellt und darin Jod und Brom qualitativ nachgewiesen; ebenso ließ sich im Filtrate nach dem Fällen des Jods mit salpetriger Säure Brom nachweisen. Die Ausbeute stimmt auf einen mit dem Jodierungsproducte des Monobromthymols identischen Körper: Aus 15 *g* Dibromthymol wurden 11·7 *g* Jodierungsproduct erhalten gegen 12·2 *g* der Theorie (das Minus ist auf die unvermeidlichen Verluste beim Filtrieren und Trocknen auf der Thonplatte zurückzuführen).

I. 0·2527 *g* gaben 0·1013 *g* H_2O und 0·4388 *g* CO_2.
II. 0·2593 *g* gaben 0·1003 *g* H_2O und 0·4526 *g* CO_2.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}JBrO_2$	Gefunden I	Gefunden II
C	47·71	47·36	47·60
H	4·77	4·45	4·3

Die Halogenbestimmung ergab etwas zu hohe Werte:

I. 0·2985 *g* gaben 0·2837 *g* Halogensilber gegen 0·2510 *g* der Theorie.

II. 0·2036 *g* gaben 0·1912 *g* Halogensilber gegen 0·1712 *g* der Theorie.

Diese Resultate sind zwar nicht sehr befriedigend; in Anbetracht der qualitativen Untersuchung stimmen sie am besten auf einen Körper der Zusammensetzung:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad\qquad \text{CH}_3 \\ \overset{H}{\underset{Br}{>}}C_6(=O)\text{—}(O=)C_6\overset{H}{\underset{J}{<}} \\ \text{C}_3\text{H}_7 \qquad\qquad \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}.$$

Einer Fortsetzung dieser Arbeit bleibt es vorbehalten, den Grund dieser zu hohen Resultate zu erforschen. Doch glaube ich sicher, dass sich die Identität der beiden zuletzt besprochenen Körper mit Bestimmtheit ergeben wird.

Die Identität der Jodierungsproducte des Monobromthymols und des Dibromthymols erhärtet meine Ansicht über die Constitution dieser Verbindungen:

Es werden bei Dibromthymol die in Orthostellung zum Hydroxyl befindlichen und eines der beiden paraständigen Bromatome, bei Monobromthymol ein paraständiges Bromatom ausgetrieben, und für diese Atome tritt nur ein Atom Jod, und zwar an Stelle des ausgetretenen paraständigen Bromatoms, ein.

Hätte der entstandene Körper eine der von Messinger und Vortmann angenommenen Constitution analoge Zusammensetzung, so läge kein Grund für den Austritt der in Orthostellung befindlichen Bromatome vor, denn sie nähmen

dieselbe Stellung ein, wie jene beiden Wasserstoffatome an der Bindungsstelle zwischen den beiden Kernen im Zersetzungsproducte des rothen Jodthymols.

Das Zersetzungsproduct des rothen Jodthymols und die identischen Jodierungsproducte des Mono- und Dibromthymols sind lederbraun gefärbt und analog constituiert.

Aus dem Gesagten geht hervor:

1. Die eigenthümliche intensive Färbung der durch Fällung von Phenolen in alkalischer Lösung mit Jod erhaltenen Niederschläge wird nur durch das in Metastellung zur Ketogruppe befindliche (labile) Jodatom verursacht.

2. Ketojodide, welche ein metaständiges Jodatom enthalten, sind zwar existenzfähig, aber äußerst leicht zersetzlich.

3. Metaketojodide und Metaketojodidbromide sind ebensowenig existenzfähig wie Metaketobromide.

4. Die durch Fällung von Phenolen in alkalischer Lösung mit Jod entstehenden Verbindungen sind bimolecular.[1]

5. Sie sind aufzufassen als Diketohalogenide, also substituierte Chinone der Diphenole.

---

[1] Das Gleiche gilt für die Fällung mit Brom; siehe Urban, Pharmaceutische Revue, *14*, 58.

Untersuchung des Absorptionsspectrums von Indigotin, Diamidoindigo und Tetrazoindigo

von

Josef Maria Eder in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. October 1902.)

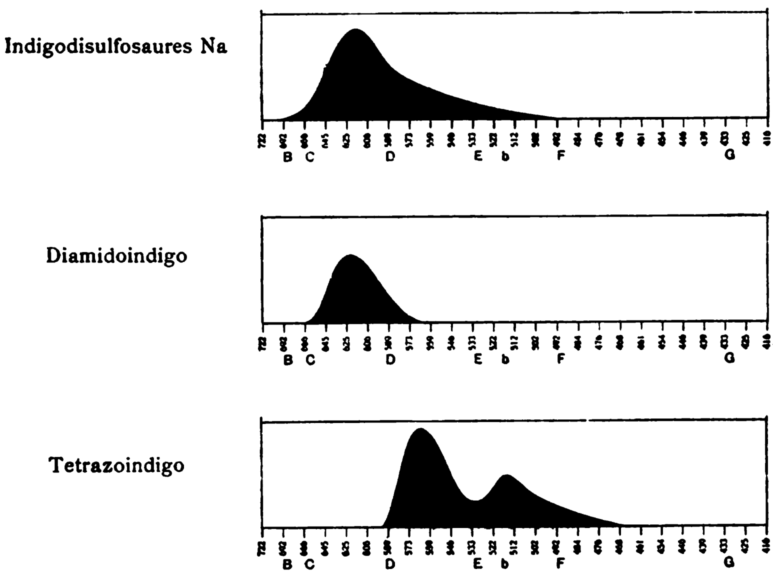
Herr Prof. Dr. Paul Friedländer in Wien übermittelte mir zum Zwecke spectralanalytischer Untersuchung von ihm selbst hergestellte Proben von Indigotin, respective indigodisulfosaurem Natrium, von Diamidoindigo in Form von gelöstem salzsaurem Diamidoindigo, aus welchem letzteren nach Prof. Friedländer's Angaben durch Zusatz von Kaliumnitrit und Spuren von Salzsäure Tetrazoindigo hergestellt wurde.

Die spectroskopische Untersuchung dieser Lösungen nahm ich mittels eines Krüss'schen Universalspectralapparates vor und bestimmte den Gang der Lichtabsorption im sichtbaren Spectrum zunächst qualitativ durch Beobachten der Lösungen in verschiedenen Concentrationen und in Schichten von verschiedener Dicke.

Es ergab sich, dass der von Herrn Dr. Friedländer frisch hergestellte salzsaure Diamidoindigo in seiner wässerigen Lösung ein deutliches, bei geringer Schichtendicke der blau gefärbten Lösung ziemlich schmales Absorptionsband in Roth-Orange besitzt, welches sich in größerer Concentration oder Schichtendicke rascher gegen Grün und Blau als gegen Roth verbreitet, wie dies Curve 2 in der Figur schematisch darstellt. Das

Maximum der Lichtabsorption (Mitte des schmalen Streifens) lag nach meinen Versuchen bei der Wellenlänge $\lambda = 623\ \mu\mu$.[1]

Tetrazoindigo wurde durch Zusatz von Kaliumnitrit und etwas Salzsäure zur Lösung des salzsauren Diamidoindigo hergestellt; die blaue Farbe der letzteren schlägt hiebei in ein lebhaftes Rothviolett um. Im Spectrum treten dann zwei Absorptionsbänder auf, ein starkes Hauptband der Absorption, dessen Maximum bei λ 565 im Gelb liegt, während ein zweites



Absorptionsspectren, bezogen auf Fraunhofer'sche Linien und Wellenlängen.

schwächeres Nebenband der Absorption im Grün das Maximum bei λ 517 $\mu\mu$ besitzt. Diese getrennten Absorptionsbänder sind nur bei entsprechender Verdünnung sichtbar; bei großer Concentration verschwimmen beide Bänder zu einem intensiven, zusammenhängenden, breiten Absorptionsbande, während bei zu starker Verdünnung nur das Hauptabsorptions-

[1] Krüss hat vor einer Reihe von Jahren gleichfalls ein Diamidoindigo spectroskopisch untersucht und fand die Lage des Absorptionsstreifens bei 588·9, jedoch ist das Krüss'sche Amidoindigo keineswegs identisch mit dem Friedländer'schen Amidoindigo, sondern letzterer ist ein anderer Körper.

band allein übrig bleibt; in Curve 3 der Figur ist dies schematisch graphisch dargestellt.

Es ist von Interesse, diese optischen Eigenschaften von Diamidoindigo mit jenen des reinen Indigotins zu vergleichen. Das Indigotin war zwar schon wiederholt Gegenstand spectralanalytischer Untersuchungen; namentlich C. H. Wolff[1] untersuchte die Lösung des Indigotins in concentrierter Schwefelsäure; indes gestatten vergleichende Versuche verschiedener Substanzen mittels ein und desselben Apparates und desselben Beobachters größere Sicherheit der Vergleichung; deshalb unterzog ich die von Herrn Prof. Friedländer mir übergebene Lösung von indigodisulfosaurem Natrium, welche derselbe aus chemisch reinem Indigotin hergestellt hatte, gleichfalls einer Untersuchung. Bei genügend großer Verdünnung zeigt die Indigotinlösung ein ziemlich schmales Absorptionsband im Orange, dessen Mitte bei λ 615 liegt. Bei stärkerer Concentration rückt das Absorptionsband langsamer gegen Roth als gegen Blau vor, wie dies Curve 1 der Figur andeutet; bei noch größerer Concentration trübt die Indigoschwefelsäurelösung die stärker brechbaren Farben des Spectrums. Die Mitte des Maximums des in verdünnten Indigotinlösungen eben noch sichtbaren Absorptionsbandes befindet sich nach meinen wiederholten Versuchen bei λ 615.[2]

Um zur genaueren Kenntnis der optischen Eigenschaft des Indigotins und seiner Derivate zu gelangen, unterzog ich die oben erwähnten Lösungen einer quantitativen spectralanalytischen Untersuchung und bestimmte den Extinctionscoefficienten, sowie das Absorptionsverhältnis des Farbstoffes gemäß der Vierordt'schen Methode mittels Doppelspalt.[3]

---

[1] Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. 17, S. 310; Krüss, Colorimetrie und quantitative Spectralanalyse, 1890, S. 195.

[1] H. W. Vogel, Prakt. Spertralanalyse irdischer Stoffe, 1889, S. 386 gibt an, dass der Absorptionsstreifen der Lösung von Indigo in concentrierter Schwefelsäure bei λ 605 liege, welche Zahl für das von mir untersuchte Indigotin sicherlich zu niedrig ist.

[2] Traube, Physikalisch-chemische Methoden, 1893. Hiebei wird unter Concentration c der Lösung die in $1\,cm^3$ der Lösung enthaltene Anzahl Gramme der gelösten Substanz verstanden.

a) Zunächst gieng ich von der Indigotinlösung aus, welche mir in einer Concentration von 0·0217 *g* Indigotin = 0·0375 *g* indigodisulfosaures Natrium $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3Na)_2$ in 1 cm^3 vorlag; ich bestimmte die beim Lichtdurchgang durch die Farbstofflösung übrigbleibende Lichtstärke (J') im Sinne Vierordt's, berechnete dementsprechend den Extinctions-coefficienten e ($e = -\log J'$) und leitete unter Berücksichtigung der Concentration der Lösung das sogenannte Absorptions-verhältnis A ($A = \frac{c}{e}$) ab, da diese Größe eine für die gelöste Farbsubstanz charakteristische wichtige Constante ist. Die oben erwähnte Indigotinlösung brachte ich durch Verdünnung auf die Concentration von 0·00001085 *g* Indigotin, entsprechend 0·00001875 *g* indigodisulfosaurem Natrium in 1 cm^3 Lösung, und untersuchte jene Region des Indigospectrums, in welcher das Maximum der Absorption liegt, d. i. nach meinen Befunden die Zone bei λ 615; diesen Beobachtungsbezirk variierte ich innerhalb der Grenzen der Zulässigkeit, bestimmte die dazu gehörigen Extinctionscoefficienten und fand bei 20 bis 23° C.:

Lichtabsorption in indigodisulfosaurem Natrium (0·00001875 *g* [$C_{16}H_8N_2O_2(SO_3Na)_2$] in 1 cm^3 Lösung).

Spectralregion μμ	Lichtstärke	Extinctions-coefficient	Absorptions-verhältnis
620—613	0·21	0·67779	0·00002767
618—610	0·19	0·72125	0·00002599
618—603	0·20	0·69897	0·00002685

Lichtabsorption in voriger Lösung von indigodisulfosaurem Natrium, berechnet auf Indigotin.

Spectralregion μμ	Lichtstärke	Extinctions-coefficient	Absorptions-verhältnis
620—613	0·21	0·67779	0·00001601
618—610	0·19	0·72125	0·00001505
618—603	0·20	0·69897	0·00001551

Aus diesen Befunden ergibt sich, dass das Versuchsresultat selbstverständlich etwas von der Wahl der Spectralzone beeinflusst wird; ich halte für quantitative spectro-colorimetrische Bestimmungen den Spectralbezirk von $\lambda = 618—610$ für den geeignetsten oder (falls der Beobachter nicht über die nöthige Übung verfügt, um in schmalen Spectralzonen gut messen zu können) den Bezirk von $\lambda = 618—603$ für einen ebenfalls hiefür geeigneten Spectralbezirk.

Diese meine Befunde über das Absorptionsverhältnis des Indigotins stimmen befriedigend mit dem von Wolff zum Zwecke der spectralanalytischen Wertbestimmung des Indigos für reines Indigotin ermittelten Absorptionsverhältnis, wenn man berücksichtigt, dass letzterer seine Bestimmung nicht in ganz demselben Spectralbezirk, sondern für die Spectralbezirke $C\,65\,D—C\,90\,D$, d. i. $\lambda = 613—596$ machte[1] und dabei $A = 0\cdot0000142$ fand.

Auf Grund meiner eigenen Untersuchungen setze ich das charakteristische Absorptionsverhältnis für reines Indigotin in Form von indigodisulfosaurem Natrium für die Region $\lambda = 618—610$ $A = 0\cdot00002599$, oder berechnet auf Indigotin $A = 0\cdot00001505$.

b) Der Diamidoindigo Friedländer's besitzt in der Region seiner größten Lichtabsorption, d. i. bei $\lambda = 626—618$ bei einer Concentration von ($0\cdot0000217\,g$ Acetamidoindigo =) $0\cdot0000167\,g$ Amidoindigo in $1\,cm^3$ Lösung folgende Zahlen:

Lichtabsorption von Amidoindigo.

	Spectral-region	Licht-stärke	Extinctions-coefficient	Absorptions-verhältnis
Acetamidoindigo ...	λ 626—618	0·315	0·50169	0·00004325
Berechnet auf Amidoindigo	λ 626—618	0·315	0·50169	0·00003328

[1] Die veraltete Vierordt'sche Bezeichnung der Spectralbezirke durch Eintheilen der Zwischenräume zwischen den Fraunhofer'schen Hauptlinien kann mittels der von Krüss (a. a. O. S. 289) angegebenen Tabellen auf Wellenlängen umgerechnet werden. Weitaus sicherer ist die directe Aichung der Scala des Spectralapparates auf Wellenlängen, wie dies auch bei meinen Untersuchungen geschah.

c) Tetrazoindigo. Führt man eine Diamidoindigolösung nach Prof. Friedländer's Vorgang in Tetrazoindigolösung über, so gewinnt das Hauptband (siehe oben) im Absorptionsspectrum der rothvioletten Lösung eine merklich stärkere Absorption (größere Extinctionscoefficienten) als die Diamidoindigolösung größerer Concentration, aus welcher die Tetrazoverbindung hervorgieng,[1] besaß. Dagegen weist das zweite auftretende Absorptionsband einen wesentlich geringeren Extinctionscoefficienten auf; dies ist aus den in nachfolgender Tabelle angegebenen Messungen ersichtlich.

Lichtabsorption der salzsauren Tetrazoindigolösung.

	Spectralbezirk μμ	Lichtstärke	Extinctionscoefficient	Absorptionsverhältnis[4]
Hauptband	567—561	0·22[2]	0·65758	0·00003376
Nebenband	518—515	0·19[3]	0·72125	0·00007695

Aus diesen Befunden geht hervor, dass das Maximum des Absorptionsbandes im Indigoschwefelsäurespectrum bei der Wellenlänge $\lambda = 615$ liegt, durch Einführung der Amidogruppe gegen Roth etwas verschoben wird (um 8 μμ), so dass es auf $\lambda = 623$ zu liegen kommt. Durch Überführung des Diamidoindigo in das entsprechende salzsaure Tetrazoindigo wird das einfache Absorptionsband im Orange in ein gelbes und grünes Absorptionsband (bei $\lambda = 565$ und 517) gespalten.

An der Stelle der betreffenden Absorptionsbänder ergeben sich die oben angegebenen charakteristischen Absorptionsverhältnisse, welche zur quantitativen spectro-colorimetrischen Bestimmung dieser Farbstoffe geeignet sind.

---

[1] Dabei ist hypothetisch angenommen, dass die Friedländer'sche Umsetzung von Amidoindigo in Tetrazoindigo quantitativ sich vollzieht.

[2] Concentration 0·0000222 *g* salzsaures Tetrazoindigo, entsprechend 0·0000167 *g* Diamidoindigo = 0·0000217 *g* Acetamidoindigo in 1 cm^3 Lösung.

[3] Concentration entsprechend 0·0000555 *g* salzsaures Tetrazoindigo in 1 cm^3 Lösung.

[4] Berechnet auf salzsaures Tetrazoindigo, von welchem 0·0000222 *g* = 0·0000217 *g* Acetamidoindigo sind.

Über Isolierung von Desoxycholsäure und Cholalsäure aus frischer Rindergalle und über Oxydationsproducte dieser Säuren

von

Dr. **Fritz Pregl,**

Privatdocenten und Assistenten am physiologischen Institute.

Aus dem physiologischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. October 1902.)

Im nachstehenden will ich über eine Reihe von Untersuchungen berichten, die mich mit mehrfachen längeren Unterbrechungen während der verflossenen Jahre beschäftigt haben.

Dabei hat es sich zuerst ergeben, dass in den sogenannten nicht krystallisierenden Mutterlaugen der Cholalsäure große Mengen von Desoxycholsäure enthalten sind und sich daraus in reinem Zustande isolieren lassen. Von der Desoxycholsäure wird gezeigt, dass sie sowohl mit einem Molecül Krystalleisessig ($F = 144$ bis $145°$), als auch mit Krystalläther krystallisiert ($F = 153$ bis $155°$) und dass sie bei der Oxydation dieselben Producte liefert wie die Choleïnsäure Latschinoff's, nämlich Dehydrocholeïnsäure und Cholansäure ($F = 294$ bis $295°$) und nicht Dehydrocholsäure und Biliansäure wie die Cholalsäure.

Weiters wurde ein sehr einfaches Verfahren zur Gewinnung von reiner Cholalsäure aus frischer Rindergalle und zur Verarbeitung der dabei abfallenden Mutterlaugen auf Cholalsäure und Desoxycholsäure ausgearbeitet, mit dessen Hilfe das regelmäßige Vorkommen von Desoxycholsäure als Bestandtheil der sogenannten Rohcholalsäure aus Grazer Rindergalle erkannt wird. Der scheinbare Widerspruch, der darin liegt, dass

trotz vorhergehender Barytfällung in der Rohcholalsäure doch noch die ein fast unlösliches Barytsalz bildende Desoxycholsäure enthalten ist, wird mit dem eigenthümlichen Umstand befriedigend erklärt, dass cholalsaures Baryum große Mengen von desoxycholsaurem Baryum in Lösung zu halten vermag.

COOH-Bestimmungen in Rohcholalsäure, Cholalsäuremutterlaugen und anderen amorphen Abfallproducten ergaben, dass unterhalb von 10 Procent COOH keine Krystallisation erwartet werden kann und dass die die Krystallisation behindernden Substanzen entweder überhaupt keine Säuren mehr sind, oder im Verhältnis zu ihrer Basizität ein viel größeres Moleculargewicht haben müssen als Cholalsäure und Desoxycholsäure. Die thatsächliche Auffindung eines Körpers von den Eigenschaften eines Dyslysins führt zu einer theilweisen Erklärung der Krystallisationsbehinderung infolge von Anhydridbildung und zum Verständnis der rein empirisch aufgefundenen Verarbeitungsmethoden.

Es hat sich gezeigt, dass reine, krystallisierte Biliansäure nicht nur durch Oxydation von reiner Cholalsäure, sondern auch bei der Oxydation von roher Cholalsäure neben Cholansäure zu erhalten ist, woraus sich ein außerordentlich abgekürzter Weg für die Darstellung von Biliansäure ergeben hat.

Für die Darstellung von Cholansäure in größeren Mengen ließen sich zwei Methoden finden, die auf einer der Oxydation vorhergehenden Reduction von Rohcholalsäure beruhen.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Biliansäure war ein krystallisierter Körper zu erhalten, der bei 249 bis 250° schmilzt und eine Dichlormonodesoxybiliansäure darstellt.

Bei der Oxydation von Cholalsäure entsteht neben Biliansäure ($F = 274$ bis 275°) auch die isomere Isobiliansäure ($F = 244$ bis 245°), die sich von ersterer außer durch den Schmelzpunkt auch durch das Drehungsvermögen und durch das Verhalten des Barytsalzes unterscheidet. Ihre beiden außerhalb der COOH-Gruppen stehenden, wahrscheinlich Ketongruppen angehörenden O-Atome reagieren ebenso, wie dies für die Biliansäure schon bekannt war, mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin. Die aus beiden isomeren Säuren erhaltenen Hydrazone und Isonitrosoverbindungen zeigen in ihrem gesammten Verhalten

eine so große Übereinstimmung, dass ihre Identität vermuthet werden muss.

Durch sorgfältige Untersuchung der von Lassar-Cohn zuerst beschriebenen Ciliansäure wird ermittelt, dass diesem Körper keine der beiden von Lassar-Cohn aufgestellten Formeln $C_{20}H_{30}O_{10}$ und $C_{20}H_{28}O_9$, sondern nur die Formel $C_{20}H_{28}O_8$ zukommen kann. Die sichere Entscheidung zwischen dieser und der anfänglich auch noch in Betracht gezogenen Formel $C_{17}H_{24}O_7$ brachten COOH-Bestimmungen und die Untersuchung des Barytsalzes.

Vom reinen Ciliansäuretrimethylester wird gezeigt, dass seine Zusammensetzung übereinstimmend mit der freien Säure der Fomel $C_{20}H_{25}O_8(CH_3)_3$ entspricht.

Endlich wird unter genauer Einhaltung der von Senkowski angegebenen Vorschrift gezeigt, dass die dabei isolierten Krystalle nicht, wie er behauptet hat, Phtalsäureanhydrid sind, sondern es wird Bullenheim Recht gegeben, der, obwohl er von Senkowski's Vorschrift etwas abgewichen ist, sie schon als Oxalsäure erkannt hat.

I. Verarbeitung von Cholalsäuremutterlaugen, Desoxycholsäure und ihre Oxydationsproducte.

Mylius[1] bemerkt in seiner Mittheilung über die Darstellung von reiner, krystallisierter Cholalsäure aus Rindergalle ausdrücklich, dass er die beim Umkrystallisieren erhaltenen Mutterlaugen nicht weiter auf Cholalsäure verarbeitet habe, obwohl sie noch eine große Menge des Rohproductes enthielten. Nach ihm hat sich nur Lassar-Cohn[2] mit diesen nicht krystallisierenden Mutterlaugen, wie er sie nennt, näher beschäftigt und angegeben, dass ihr mangelhaftes Krystallisationsvermögen auf eine beim heißen Umkrystallisieren der rohen Cholalsäure aus Alkohol stattfindende Esterificierung derselben zurückzuführen sei, und stützt diese Anschauung insbesondere darauf, dass er bei Oxydation dieser Mutterlaugen nach den Angaben

[1] Zeitschrift für physiol. Chemie, *12*, 1888, S. 262.
[2] Ber., *25*, 807.

von Hammarsten[1] mit Chromsäure in Eisessiglösung den Äthylester der Dehydrocholsäure erhalten habe.

Ich habe in den Jahren 1898 bis 1899 die Mutterlaugen einer Reihe von Cholalsäuredarstellungen in zwei Gefäßen (*A*, *B*) aufgesammelt. Sie ließen im Verlaufe von mehr denn einem halben Jahre nichts mehr auskrystallisieren. In der Absicht, mir daraus reine Cholalsäure darzustellen, und ausgehend von der Anschauung Lassar-Cohn's, dass der Äthylester der Cholalsäure das Auskrystallisieren hindert, was in meinem Falle noch durch die Beobachtung gestützt zu sein schien, dass meine Mutterlaugen in gewöhnlicher Natronlauge in der Kälte nur zum geringsten Theile löslich waren, wurden sie in nachstehender Weise verarbeitet. Beide Portionen wurden mit überschüssiger Natronlauge in je 8 *l* Wasser durch zwei Tage gekocht, um die Verseifung eines etwa vorhandenen Esters sicher herbeizuführen.

Aus diesen Lösungen fällte Salzsäure spröde harzige Kuchen, die sich sehr leicht zerreiben und rasch trocknen ließen. Die eine (*A*) dieser beiden Portionen krystallisierte nach dem Anreiben mit verdünntem Alkohol, von dem es sich nachträglich herausgestellt hat, dass er zufällig ätherhaltig war, zu einem steifen Krystallbrei, der durch Absaugen über evacuierten und luftdicht verschlossenen Kolben nach mehreren Tagen von der Mutterlauge getrennt werden konnte. Diese Mutterlauge konnte noch dreimal dadurch zum Krystallisieren gebracht werden, dass sie in bedeckten Schalen, mit ätherhaltigem Alkohol überschichtet, längere Zeit stehen blieb. In dieser Weise konnte fast die Hälfte der Mutterlauge aus *A* in den krystallisierten Zustand übergeführt werden.

Die Mutterlaugenportion aus *B* war hingegen in dieser Weise nicht zum Krystallisieren zu bringen, wohl aber durch Anreiben mit Eisessig. Auch nach sehr langem Stehen blieb die Ausbeute gegenüber *A* merklich zurück.

Sämmtliche in dieser Art gewonnenen Krystallisationen zeigten die Eigenthümlichkeit, dass ihre ammoniakalischen Lösungen mit Chlorbaryum eine teigige Fällung lieferten, das

[1] Hammarsten, Ber. der Deutschen chem. Ges., *14*, 71.



in Wasser fast unlösliche Barytsalz der zuerst von Mylius[1] beschriebenen Desoxycholsäure, wie die weitere Untersuchung es ergeben hat. Daneben blieb insbesondere in *A* das Barytsalz der Cholalsäure in Lösung, die daraus durch Salzsäure gefällt wurde. Nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden tetraedrische Krystalle vom constanten Schmelzpunkt 195° erhalten, die überdies noch durch die Jodcholsäurereaction von Mylius[2] als Cholalsäure sicher identificiert werden konnten.

Die durch Chlorbaryum erzeugten teigigen Fällungen erwiesen sich als in heißem, verdünnten Alkohol löslich und konnten daraus beim Erkalten in Form strahlig angeordneter Nadeln erhalten werden, die das Glas so reichlich erfüllten, dass es umgekehrt werden konnte, ohne dass etwas ausfloss. Nach dreimaligem Umkrystallisieren, Waschen mit Alkohol, Absaugen und Trocknen bei 100° wurden sie analysiert.

A. 0·2584 *g* verloren bei 110° 0·0208 *g* an Gewicht und lieferten beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·0609 *g* $BaSO_4$.
A. 0·3203 *g* = 0·0258 *g* = 0·0753 *g* $BaSO_4$.
B. 0·4101 *g* = 0·0327 *g* = 0·0969 *g* $BaSO_4$.
B. 0·2477 *g* = 0·0240 *g* = 0·0624 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden in der trockenen Substanz: Ba	Berechnet für $(C_{24}H_{39}O_4)_2Ba$: Ba
A	15·06	14·90
	15·03	—
B	15·04	—
	14·81	—

Nach dem Trocknen im Schiffchen wurden 0·1770 *g* mit Kaliumdichromat und Bleichromat überschichtet und lieferten beim Verbrennen 0·1350 *g* H_2O und 0·4061 *g* CO_2.

[1] Ber., *19*, 375.
[2] Ber., *20* (1887), 683; Zeitschrift für physiol. Chemie, *11*, 314.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{24}H_{39}O_4)_2Ba$
C	62·58	62·64
H	8·54	8·55

Aus beiden Barytsalzen *(A, B)* wurde durch Kochen mit Natriumcarbonat und Fällen des Filtrates vom ausgeschiedenen Baryumcarbonat mit Salzsäure die freie Säure dargestellt, welche die schon seit Mylius[1] für die Desoxycholsäure bekannte Eigenschaft zeigte, in zehnprocentiger Natronlauge, wie sie gewöhnlich benützt wird, unlöslich zu sein. Daraus erklärt sich dasselbe Verhalten der rohen Mutterlaugen völlig.

Die amorph gefällte Säure aus *A* konnte weder aus starkem, noch aus schwachem Alkohol zum Krystallisieren gebracht werden, sondern aus letzterem erst nach Zusatz einer entsprechenden Menge Äthers. Nach mehrmaligem heißen Umkrystallisieren aus diesem Lösungsgemenge änderte sich ihr Schmelzpunkt von 153 bis 155°[2] nicht. Dieser Schmelzpunkt ist nur den luft- oder vacuumtrockenen Krystallen eigenthümlich; trocknet man sie aber bei erhöhter Temperatur im Vacuum,[3] so erleiden sie darin einen Gewichtsverlust, erreichen constantes Gewicht und schmelzen nach den ersten Krystallisationen zwischen 160 und 170°, und nach häufigerem Umkrystallisieren tritt das Sintern immer später ein, bis endlich der Schmelzpunkt 172 bis 173° erreicht wird, der sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht änderte.

Nach dem Trocknen bei 120° im Vacuum lieferten beim Verbrennen 0·2255 *g* 0·2080 *g* H_2O und 0·6040 *g* CO_2; ferner 0·1819 *g* 0·1710 *g* H_2O und 0·4890 *g* CO_2.

---

[1] Ber., *19*, 373.

[2] Alle in dieser Arbeit beobachteten Schmelzpunkte sind uncorrigiert mitgetheilt.

[3] Zum Trocknen im Vacuum bei erhöhter Temperatur bediente ich mich des von mir beschriebenen einfachen Apparates. Fresenius' Zeitschrift für analyt. Chemie, 40. Jahrg., 12. Heft, S. 781 bis 785.



In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{24}H_{40}O_4$
C........	73·10	73·33	73·41
H........	10·32	10·52	10·28

Mylius gibt für seine Desoxycholsäure als Schmelzpunkt 160 bis 170° an, und Vahlen[1] spricht außerdem auch noch von Krystallen mit dem Schmelzpunkt von 153 bis 155°, ohne jedoch über die Beziehung beider Körper zueinander Angaben zu machen.

Da die beim Trocknen im Vacuum bei 100 bis 110° bis zur Gewichtsconstanz beobachteten Gewichtsverluste keinen Schluss über die Natur des mitkrystallisierten Lösungsmittels zuließen, wählte ich folgenden directen Weg: In ein einerseits geschlossenes Glasrohr brachte ich etwa 0·4 *g* der bei 153 bis 155° schmelzenden Krystalle, evacuierte es und schmolz das leere Ende ab. Das mit den Krystallen beschickte Ende erhitzte ich hierauf im Trockenschrank auf 100 bis 110°, während das herausragende Ende mit Eis gekühlt wurde. Sehr bald sammelten sich dort Tröpfchen, die sich zu größeren Tropfen vereinigten und nach dem Öffnen der Röhre an ihrem Geruche sicher als Äther erkannt wurden. Die bei 153 bis 155° schmelzenden Krystalle sind demnach Krystalläther enthaltende Desoxycholsäure.

Die auf dem Wege über das Barytsalz aus der Mutterlauge *B* isolierte freie Säure wurde nun wie zuvor aus Eisessig umkrystallisiert. Die erhaltenen Krystalle schmolzen anfänglich bei 140 bis 145°, einer Temperatur, die auch schon Vahlen bei Gelegenheit des Umkrystallisierens von Desoxycholsäure aus Eisessig zu beobachten Gelegenheit hatte, aber auch ohne die Beziehungen dieser zu der Desoxycholsäure angegeben zu haben. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren und Waschen mit Eisessig wurde für die im Vacuum über Kalk getrockneten Krystalle der constante Schmelzpunkt von 144 bis 145° erreicht.

[1] Zeitschrift für physiol. Chemie, *21*, 253 bis 273 und *23*, 99 bis 108.

Meine Vermuthung, dass diese Krystalle Krystalleisessig enthalten, fand ich in erster Linie bestätigt durch die volumetrische Carboxylbestimmung und weiters durch die Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Trocknen dieser Krystalle im Vacuum bei 120°, aus denen hervorgeht, dass in den bei 144 bis 145° schmelzenden Krystallen auf ein Molecül Desoxycholsäure ein Molecül Krystalleisessig enthalten ist.

0·2875 *g* der bei 144 bis 145° schmelzenden Krystalle verbrauchten 12·6 cm^3 $^n/_{10}$ KOH bei Verwendung von Phenolphtaleïn als Indicator.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{40}O_4+C_2H_4O_2$
COOH....	19·72	19·90

0·8888 *g* verloren beim Trocknen im Vacuum bei 100° 0·1167 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{40}O_4+C_2H_4O_2$
$C_2H_4O_2$ ...	13·13	13·27

Der Trockenrückstand schmolz bei 173°, und es verbrauchten 0·1755 *g* davon 4·6 cm^3 0·1 normale KOH.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{40}O_4$
COOH	11·79	11·47

Überdies wurden später noch in meinem automatischen Verbrennungsofen[1] gleichzeitig zwei Verbrennungen ausgeführt. Hiebei lieferten:

I. 0·1657 *g* 0·1550 *g* H_2O und 0·4457 *g* CO_2.
II. 0·1691 *g* 0·1602 *g* H_2O und 0·4548 *g* CO_2.

[1] Die Beschreibung dieses Apparates soll demnächst erfolgen.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{24}H_{40}O_4$
C........	73·36	73·35	73·41
H........	10·47	10·60	10·28

Überdies wurden nun noch die aus *A* erhaltenen, bei 153 bis 155° schmelzenden Krystalle aus Eisessig umkrystallisiert, die hernach bei 144 bis 145° schmolzen, sowie die aus *B* erhaltenen Krystalle nach dem Lösen in Ammoniak, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus verdünntem, ätherhaltigen Alkohol bei 153 bis 155° schmolzen.

Daraus ergibt es sich, dass die reine Desoxycholsäure bei 172 bis 173° schmilzt, die mit 1 Molecül Krystalleisessig krystallisierte bei 144 bis 145° und die aus verdünntem, ätherhaltigen Alkohol krystallisierte bei 153 bis 155°. Bei den letzteren lässt sich das mitkrystallisierte Lösungsmittel durch Trocknen im Vacuum bei 110 bis 120° entziehen.

Die beiden Präparate von Desoxycholsäure zeigten nun folgendes Verhalten: Ihre ammoniakalischen Lösungen lieferten bei Zusatz von Chlorbaryum nicht mehr teigige Fällungen, sondern einen sofort krystallisierten Niederschlag, und die öligen Tropfen, welche in der ammoniakalischen Lösung durch überschüssige, zehnprocentige Natronlauge erzeugt werden, verwandeln sich nach einigem Stehen in lange, büschelförmige Krystalle.

Die Jodcholsäurereaction von Mylius fiel stets negativ aus. Es ist demnach gelungen, aus den Mutterlaugen, die bei der Darstellung von krystallisierter Cholalsäure abfallen, beträchtliche Mengen von Desoxycholsäure zu gewinnen. Dieser Befund ist deshalb im höchsten Grade auffällig, weil schon bei der Darstellung der rohen Cholalsäure ihre alkalische Lösung mit Chlorbaryum ausgefällt wird, nicht nur um die Fettsäuren, sondern auch in der Absicht, die von Latschinoff entdeckte Choleïnsäure zu entfernen, und man somit auch glauben sollte, dass dabei auch die ein schwerlösliches Barytsalz bildende Desoxycholsäure mit ausfällt. Die Erklärung dieses scheinbaren Widerspruches habe ich darin gefunden, dass cholalsaures

Baryum große Mengen von desoxycholsaurem Baryum in Lösung zu bringen imstande ist, was sich sehr leicht mit folgendem Eprouvettenversuch zeigen lässt. Man löst reine Desoxycholsäure in Ammoniak und fügt Chlorbaryum im Überschuss zu. Trägt man nun in die Flüssigkeit, welche desoxycholsaures Baryum als unlöslichen, fein vertheilten Niederschlag enthält, portionenweise reine Cholalsäure ein, die sich im überschüssig vorhandenen Ammoniak löst, so sieht man beim Schütteln den Niederschlag vollkommen verschwinden. Das früher unlöslich gewesene desoxycholsaure Baryum ist völlig in Lösung gegangen.

Bekanntlich wurde über die Identität oder Nichtidentität der Desoxycholsäure mit Choleïnsäure ein Streit zwischen Mylius[1] und Latschinoff[2] geführt, in welchem letzterer für die Identität beider Körper eintrat, weil es ihm angeblich gelungen sei, die eine Säure in die andere überzuführen, und weil er bei der Oxydation von Desoxycholsäure zu denselben Producten gelangt ist, wie sie die Choleïnsäure liefert, nämlich zur Dehydrocholeïnsäure und Cholansäure. Dem gegenüber hat später Vahlen[3] die Erwartung ausgesprochen, dass bei der Oxydation der Desoxycholsäure nicht etwa die beiden letztgenannten Säuren, sondern Dehydrocholsäure und Biliansäure zu erhalten sein dürften. Da seither niemand über derartige Versuche berichtet hat und da mir, wie aus dem Vorhergehenden folgt, typische Desoxycholsäure in reinstem Zustande zur Verfügung stand, habe ich es unternommen, die Oxydationsproducte der Desoxycholsäure nochmals einer genauen Untersuchung zu unterziehen.

2 *g* Desoxycholsäure wurden in 20 cm^3 Eisessig gelöst und dazu cubikcentimeterweise eine Lösung von 2 *g* Chromsäure in 20 cm^3 Eisessig aus einer Bürette zufließen gelassen. Der weitere Zusatz wurde so geregelt, dass die Temperatur der Lösung 45° nicht überschreitet. Nach Zusatz des sechzehnten Cubikcentimeters trat keine Temperaturerhöhung mehr ein. Die

1 Ber., *19,* 369 bis 379; *19,* 1968 bis 1989.

2 Ber., *20,* 1043 bis 1053.

3 Zeitschrift für physiol. Chemie, *23,* S. 108.

grünlichbraune Lösung wurde hierauf in 400 cm^3 Wasser gegossen, wobei sich das Reactionsproduct so fein ausschied, dass es unmöglich war, es abzufiltrieren. Nach kurzdauerndem Erwärmen auf dem Wasserbade schied es sich in Krystallnadeln ab und konnte nach dem Erkalten abgesaugt werden. Die Krystalle von mehreren solchen Darstellungen wurden nun mehrmals in der Art umkrystallisiert, dass ihre heiße alkoholische Lösung nach dem Filtrieren mit Wasser bis zur Trübung versetzt wurde, und diese durch nachträgliches Hinzufügen von Alkohol wieder in Lösung gebracht. Nach dem vierten, sowie nach dem fünften Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt bei 183 bis 184°.

Nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure lieferten:

I. 0·1530 *g* 0·1267 *g* H_2O und 0·4161 *g* CO_2.
II. 0·1703 *g* 0·1460 *g* H_2O und 0·4652 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{24}H_{36}O_7$
	I	II	
C	74·17	74·32	74·17
H	9·26	9·50	9·34

Der erhaltene Körper ist demnach sowohl, was die Art seiner Darstellung, als auch den Schmelzpunkt und die elementare Zusammensetzung anlangt, mit der von Latschinoff zuerst beschriebenen Dehydrocholeïnsäure[1] identisch.

Erwärmt man hingegen Desoxycholsäure mit der doppelten Menge Chromsäure in Eisessig auf dem Wasserbade durch längere Zeit, so erhält man nach dem Eingießen in Wasser ein Reactionsproduct, welches, aus Eisessig heiß umkrystallisiert, anfänglich bei 285 bis 287° und nach wiederholtem Umkrystallisieren constant bei 294 bis 295° schmilzt.

Denselben Körper erhält man auch bei der Oxydation von Desoxycholsäure mit Kaliumpermanganat. 10 *g* reine Desoxycholsäure wurden mit Kaliumcarbonat in Lösung gebracht und mit 20 *g* Permanganat, gelöst in 500 cm^3 Wasser, versetzt. Nach

[1] Ber., *18*, 3040; *20*, 1043 bis 1053.

vier Tagen fiel auf Zusatz von Natriumbisulfit und Schwefelsäure das amorphe Reactionsproduct aus. Es wurde in etwas überschüssigem Barytwasser gelöst und kochend heiß filtriert. Nach dem Einleiten von Kohlensäure in dieses Filtrat schied sich neben wenig Baryumcarbonat das in siedendem Wasser schwerlösliche Barytsalz ab; nachdem es heiß abgesaugt worden war, konnte durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge noch eine Ausscheidung dieses Salzes erhalten werden. Diese Ausscheidungen waren in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich; ihre Lösungen, sowie die Mutterlauge von der zweiten Ausscheidung wurden mit Salzsäure gefällt, das Ausgefallene in 70procentigem Alkohol heiß gelöst und nach dem Filtrieren mit Wasser bis zur ersten bleibenden Trübung versetzt, worauf nach kurzer Zeit die Ausscheidung sehr feiner Nädelchen erfolgte. Auch diese zeigten anfänglich den Schmelzpunkt von 285 bis 287°, erreichten aber nach wiederholtem Umkrystallisieren den constanten Schmelzpunkt von 294 bis 295°, ohne dabei Schwärzung zu erleiden.

0·1826 *g* verloren beim Trocknen nichts an Gewicht und lieferten beim Verbrennen 0·1352 *g* H_2O und 0·4406 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{36}O_7$
C..........	65·81	66·01
H	8·28	8·31

Endlich gelingt es, desselben Körpers habhaft zu werden durch Oxydation von Desoxycholsäure mit concentrierter Salpetersäure ($d = 1·42$).

2 *g* Desoxycholsäure wurden mit 20 *cm*³ Salpetersäure gekocht, bis die Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen aufgehört hat. Nach dem Verdünnen mit Wasser bis zum Entstehen einer bleibenden Trübung und darauffolgendem Abkühlen kommt es zur Abscheidung von feinen, anfangs durchsichtigen, später weißlichen Tröpfchen, die bei der Untersuchung mit dem Mikroskope eine radiäre Structur zeigen und im dunklen Gesichtsfeld des Polarisationsmikroskopes helleuchtend mit einem regelmäßig gestellten dunklen Kreuz erscheinen.

Dieses Bild ist so charakteristisch, dass ich es geradezu als Erkennungsmittel für Desoxycholsäure benutzen konnte, weil Cholalsäure und ihre Derivate niemals dies Bild liefern. Durch Behandlung dieser Ausscheidung mit Barytwasser und durch weiteres Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in der zuvor geschilderten Weise wurden wieder feine Nädelchen vom constanten Schmelzpunkt 294 bis 295° erhalten.

0·1477 *g* lieferten beim Verbrennen 0·1115 *g* H_2O und 0·3564 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{36}O_7$
C	65·81	66·01
H	8·44	8·31

Überblicken wir die Ergebnisse der eingreifenderen Oxydationen von Desoxycholsäure mit Chromsäure, Kaliumpermanganat und Salpetersäure, so sehen wir in allen drei Fällen der Hauptmenge nach denselben Körper entstehen, die Cholansäure,[1] von welcher Latschinoff den Schmelzpunkt mit 285° angegeben hat, während unsere Versuche für die sorgfältig gereinigte Säure den constanten Schmelzpunkt von 294 bis 295° ergeben haben. Aus den Analysenzahlen ist auch zu ersehen, dass der Cholansäure ebenso wie anderen aus Galle isolierten Säuren 24 Kohlenstoffatome zukommen und nicht, wie Latschinoff meinte, 25, was übrigens schon aus dem Grunde ausgeschlossen erscheint, als auch die Desoxycholsäure ihrer nur 24 besitzt.

Die gesammten Ergebnisse dieser Oxydationsversuche zeigen, dass nicht, wie Vahlen erwartet hat, die Desoxycholsäure bei der Oxydation Dehydrocholsäure und Biliansäure, sondern zuerst Dehydrocholeïnsäure und dann Cholansäure liefert, also jene Körper, die Latschinoff bei der Oxydation der Choleïnsäure aufgefunden hat.

---

[1] Tappeiner, Liebig's Ann., *194*, 231; Latschinoff, Ber., *15*. 414; *18*, 3045; *19*, 474; Clève, Bull. soc. chim., *35*, 432; *38*, 133.

So wahrscheinlich es auch ist, so möchte ich aus meinen Versuchen doch nicht den sicheren Schluss gezogen wissen, dass Desoxycholsäure und Choleïnsäure identische Körper sind, sondern immer noch die Möglichkeit einer Isomerie im Auge behalten, solange es mir nicht gelingt, den einen Körper in den anderen überzuführen oder die großen Unterschiede beider in Schmelzpunkt und Löslichkeit befriedigend zu erklären. Leider macht Lassar-Cohn,[1] der nach Verarbeitung der bei der Cholalsäuredarstellung abfallenden Barytsalze typische Choleïnsäure isoliert hat, keine Angaben über die Löslichkeit in Alkohol und den Schmelzpunkt seines Präparates; er hält die Identität von Desoxycholsäure und Choleïnsäure durch Latschinoff für bewiesen.

II. Weitere Darstellungen von Cholalsäure.

Im Sommer 1900 wurde fünfmal aus je 10 *kg* Rindergalle Rohcholalsäure dargestellt. Zu diesem Ende wurde die erwähnte Menge Blasengalle im hiesigen Schlachthause womöglich im Verlaufe eines halben oder eines Tages gesammelt und noch an demselben Tage mit Kaliumhydroxyd zu kochen begonnen. Während ich früher[2] zu einer solchen Darstellung 500 *g* Ätzkali verwendete, setzte ich diesmal nur 150 *g* Kaliumhydroxyd zu, weil ich mich im vorhergehenden Winter davon überzeugt hatte, dass diese Menge vollkommen genügt. Im übrigen verfuhr ich so wie zuvor. Die nach der Fällung mit Chlorbaryum mit Salzsäure niedergeschlagene Sommerrohsäure, wie ich sie fortan nennen will, hatte die große Eigenthümlichkeit, nicht etwa wie sonst ziemlich feste Kuchen zu bilden, sondern weich zu bleiben und mit Wasser leicht Emulsionen zu bilden und weder nach dem Anreiben mit Alkohol in feuchtem, noch in getrocknetem und gepulvertem Zustande, noch aus Eisessig zu krystallisieren, kurz: sie verhielt sich von Anfang an so wie eine nicht krystallisierende Mutterlauge von Cholalsäure. Die gesammte Menge wurde getrocknet und gepulvert. Bei diesen

---

[1] Zeitschrift für physiol. Chemie, *17*, 609 und 610.

[2] Pflüger's Archiv für die ges. Phys., Bd. 71, S. 303 bis 317.

fünf Darstellungen wurden erhalten 2027 *g* Rohcholalsäure und 736 *g* rohe Barytsalze als Nebenproduct.

Nachdem alle directen Krystallisationsversuche misslungen sind, führte folgendes empirisch aufgefundenes Verfahren zum Ziele. Die ammoniakalische Lösung dieser Sommerrohsäure, die schon bei ihrer Darstellung mit Chlorbaryum ausgefällt worden war, gab jetzt auch noch eine solche Fällung, wenn die Lösung entsprechend verdünnt war, in der concentrierten Lösung rief hingegen Chlorbaryum keine oder kaum eine Fällung hervor. Durch Ausprobieren wurde ermittelt, dass die ammoniakalische Lösung höchstens 1% der Sommerrohsäure enthalten dürfe, wenn mit Chlorbaryum ein reichlicher Niederschlag erzielt werden soll. Dementsprechend wurden immer je 100 *g* Sommerrohsäure in verdünntem Ammoniak heiß gelöst, auf 10 *l* Lösung mit Wasser verdünnt und mit zwanzigprocentiger Chlorbaryumlösung solange versetzt, als noch reichliche Trübung eintrat. Der entstandene Niederschlag setzte sich im Verlaufe von 24 Stunden meist in Form eines schmutzigen, harzartigen Niederschlages auf dem Boden des Gefäßes ab. Die dadurch viel klarer und heller gewordene Lösung wurde mittels eines Hebers, der mit Kautschukschlauch und Schraubenquetschhahn versehen war, auf ein Faltenfilter in derselben Geschwindigkeit auftropfen gelassen, als das Filtrat ablief. In dieser Weise gieng die sonst sehr lästige Filtration großer Flüssigkeitsmengen ganz automatisch vor sich. Das klare Filtrat lieferte nach dem Ausfällen mit verdünnter Salzsäure eine harzige Fällung von den Qualitäten einer guten Rohsäure, denn sie erstarrte nach dem Anreiben mit wenig Alkohol zu einem steifen Brei von meist tetraedrischen Krystallen, die nach dem Absaugen über evacuierten und luftdicht verschlossenen Kolben von der zähen Mutterlauge getrennt und durch neuerliches Anreiben mit wenig Alkohol zu einem zähflüssigen Brei, Absaugen und schließlichem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol vollkommen reine, krystallisierte Cholalsäure darstellte, $F = 195°$. Die von diesen Krystallen getrennte Mutterlauge ließ beim Stehen nur vereinzelte Krystalle fallen; sie wurde daher nach dem Auflösen in Ammoniak in etwa einprocentiger Lösung einer erneuten Fällung

mit Chlorbaryum unterzogen und krystallisierte nach dem Ausfällen des Filtrates mit verdünnter Salzsäure und Anreiben dieser Fällung mit Alkohol ebenfalls, obwohl schon etwas träger. Die hiebei abgefallenen Mutterlaugen konnten in keiner Weise mehr zum Krystallisieren gebracht werden. Die gewonnenen Krystalle bestanden aus Cholalsäure und großen Mengen von Desoxycholsäure, deren Trennung nach einem später ausführlich zu besprechenden Verfahren vorgenommen wurde. Es soll auch später gezeigt werden, dass die aus den Barytfällungen regenerierte freie Säure, die ebenfalls allen Krystallisationsversuchen Widerstand geleistet hat, sowie die letzte Mutterlauge der Hauptmenge nach aus Desoxycholsäure bestanden.

Im darauffolgenden Winter 1900/1901 wurden in 15 Darstellungen 150 *kg* Rindergalle auf Rohcholalsäure nach einem außerordentlich einfachen und sehr billigen Verfahren verarbeitet. Die Vereinfachung und Verbilligung beruht darauf, dass statt des kostspieligen Kaliumhydroxydes rohes Natron verwendet wurde und dass, statt Kohlensäure einzuleiten, abzudampfen und mit Alkohol zu extrahieren, die gekochte Galle mit Salzsäure gefällt und der gewonnene Kuchen sofort wieder in Ammoniak gelöst wurde.

Die Einzelheiten des Verfahrens sind folgende: 10 *kg* Galle versetzt man mit 180 *g* rohem Natron des Handels und kocht sie in einem eisernen Topfe mit einsitzendem Deckel, der gewissermaßen als Rückflusskühler wirkt, durch mindestens 24 Stunden, indem man zeitweise das verdampfte Wasser ersetzt. Die erkaltete Flüssigkeit fällt man mit verdünnter (1:2) roher Salzsäure vollständig aus, gießt die überstehende Flüssigkeit nach dem Absitzen ab, knetet mit etwas Brunnenwasser durch und löst nach Entfernung des letzteren unter vorsichtigem Erwärmen in dem ursprünglichen Gefäße unter Zugabe der nöthigen Menge von Ammoniak und wenig Wassser. Die erhaltene Lösung bringt man in einen 4 *l*-Kolben, versetzt mit $^3/_4 l$ Alkohol und bringt durch Spülwasser das Volumen der gesammten Lösung auf ungefähr 3 *l*. Diese fällt man mit Chlorbaryum vollständig aus, wozu stets 50 *g*, gelöst in 250 cm^3 Wasser vollauf genügten. Tags darauf wird filtriert und das

nachher verdünnte Filtrat mit verdünnter roher Salzsäure bis zur vollständigen Ausfällung der Rohcholalsäure versetzt. Nach dem Absitzen und Abgießen der Flüssigkeit wird der Kuchen wiederholt mit Brunnenwasser abgeknetet und dann zum freiwilligen Auspressen der eingeschlossenen Flüssigkeit auf mehrere Stunden hingestellt.

Um aus Rohcholalsäure reine krystallisierte Cholalsäure zu gewinnen, knetet man den Rohsäurekuchen, ohne ihn vorher getrocknet und gepulvert zu haben, was auch eine sehr vortheilhafte Vereinfachung, auch gegenüber meinem früheren Verfahren bedeutet, in der Kälte in einem starken Batterieglas mit einem starken Eisenspatel unter Zugabe von kleinen Portionen absoluten Alkohols zu einem dickflüssigen Brei tüchtig ab. Das heiße Umkrystallisieren aus Alkohol, wie es andere Autoren geübt haben, ist zu verwerfen, weil dadurch gegenüber diesem die Ausbeute an Krystallen wesentlich herabgedrückt wird. Lassar-Cohn[1] führt diese Erscheinung auf eine unter dem Einflusse von in der Rohsäure zurückgebliebener Salzsäure dabei stattfindende Esterificierung der Cholalsäure zurück und empfiehlt daher, die Ausfällung der rohen Cholalsäure nicht mit Salzsäure, sondern mit Essigsäure vorzunehmen. Ich habe letzteres außer der Kostspieligkeit wegen, die bei der Darstellung großer Mengen eines Körpers Berücksichtigung verdient, auch aus dem Grunde unterlassen, weil, wie ich mich früher schon in zwei diesbezüglichen Versuchen überzeugen konnte, die Ausbeuten mindestens ebensogut ausfallen, auch wenn man zur Fällung Salzsäure nimmt, wenn man nur, statt heiß aus Alkohol umzukrystallisieren, den Rohsäurekuchen in der Kälte mit Alkohol zu einem dickflüssigen Brei abknetet. Da diese Arbeit stets in denselben Gläsern, ohne dass sie zuvor gereinigt worden wären, vorgenommen wurde, also stets eine Impfung mit Krystallen der vorhergehenden Darstellung stattfand, krystallisierte oft schon während des Knetens der gesammte Inhalt des Glases, und nach 24stündigem Stehen in der Winterkälte war

[1] Ber., *25*, I, 807. — Die Säure der Rindergalle und die Säuren der Menschengalle. Habilitationsschrift. Hamburg und Leipzig, 1898, S. 44 bis 45 und S. 52.

die Krystallisation fast immer beendet. Da die Cholalsäure mit einem Molecül Krystallalkohol krystallisiert, findet dabei stets ein Dickerwerden des Breies statt, so dass man oft tags darauf genöthigt ist, den Inhalt des Glases mit erneuten Mengen von Alkohol durchzukneten.

Durch Absaugen über evacuierten Kolben, die luftdicht verschlossen stehen bleiben, trennt man meist im Verlaufe eines Tages die Krystalle von der zähen Mutterlauge. Ohne sie gewaschen zu haben, bringt man sie in das Batterieglas zurück und reibt sie wieder mit Alkohol zu einem steifen Brei an, lässt einen oder mehrere Tage stehen, wobei etwas größere Krystalle entstehen, die dann leichter abzusaugen sind und dann ziemlich weiß erscheinen. Sollte dies noch nicht der Fall sein, so wiederholt man dieses Anreiben mit Alkohol noch einmal und löst endlich die erhaltenen Krystalle in heißem Alkohol und filtriert rasch durch Baumwolle, welche gröbere, in Alkohol unlösliche Verunreinigungen zurückhält. Das Filtrat rührt man während des Erkaltens mehrmals um, weil sonst die Krystalle besonders leicht in Form zusammenhängender Krusten ausfallen, die das Absaugen und Waschen wesentlich erschweren. Diese Krystallisation ist reine Cholalsäure, $F = 195°$, die sich zu allen weiteren Verarbeitungen eignet, obwohl sie noch eine minimale Menge eines außerordentlich fein vertheilten braunen Körpers enthält, der nur durch Filtration der heißen alkoholischen Lösung im Heißwassertrichter über Filtrierpapier zu entfernen ist. Aber gerade dies ist sehr umständlich, weil dabei die Filter sehr leicht verstopft werden und infolge Auskrystallisierens an den Außenflächen der Faltenfilter die Filtration bald gänzlich aufhört. Viel besser ist es, sich glatter Filter zu bedienen, über die man einen zweiten Trichter umgekehrt aufsetzt. Darin werden die Alkoholdämpfe condensiert und fließen zum Rande des Filters zurück, das auf diese Weise beständig gewaschen wird. Die Mutterlauge, die nach dem heißen Umkrystallisieren erhalten wurde, lieferte, nachdem soviel Alkohol abdestilliert worden war, als auf dem Wasserbade leicht abzutreiben war, eine zweite Krystallisation, deren Mutterlauge ebensowenig wie die erstgewonnene Krystallisation zeigte.

Diese nicht krystallisierenden Mutterlaugen mehrerer Einzeldarstellungen wurden nun wieder mit überschüssigem rohen Natron 2 bis 3 Tage lang gekocht, nach dem Erkalten mit Salzsäure ausgefällt, und, ohne sie einer Barytfällung zu unterziehen, mit Alkohol zu einem Brei abgeknetet und hierauf mit etwas Äther versetzt. Der erhaltene Krystallbrei erschien nach mehrmaligem Anreiben mit Alkoholäther und nachfolgendem Absaugen rein weiß (dritte Krystallisation) und bestand aus zweierlei Krystallen aus Tetraedern von Cholalsäure und feinen Prismen von Desoxycholsäure.

Die geringen Mengen von Mutterlaugen, die von den dritten Krystallisationen sämmtlicher 15 Darstellungen abfielen, konnten auf einmal dem Kochen mit rohem Natron unterworfen werden, und nach dem Ausfällen mit roher Salzsäure konnten sie nicht mehr durch Anreiben mit Alkoholäther zum Krystallisieren gebracht werden, sondern erst nach Anwendung des Mittels, welches bei der »Sommerrohsäure« zum Ziele geführt hat. Die etwa einprocentige wässerige, ammoniakalische Lösung dieser harzigen, tief dunklen Fällung ließ auf Zusatz von Chlorbaryum einen reichlichen Niederschlag fallen, und im Filtrat davon erzeugte Salzsäure einen harzigen Niederschlag, der nach dem Anreiben mit Alkohol, nachträglichem Versetzen mit Äther und längerem Stehen in der Kälte noch eine beträchtliche Menge von Krystallen anschießen ließ (vierte Krystallisation), die fast nur aus Desoxycholsäure mit geringen Beimengungen von Cholalsäure bestand. Die allerletzte Mutterlauge, sowie die aus den Barytfällungen durch Kochen mit Soda regenerierte Masse konnten in keiner Weise zum Krystallisieren gebracht werden, aber auch dafür werden wir den Nachweis erbringen können, dass sie der Hauptmenge nach aus Desoxycholsäure bestanden.

Das bisherige Ergebnis sind also vier Krystallisationen, von denen die erste reine Cholalsäure, die vierte hauptsächlich Desoxycholsäure und die zweite und dritte wechselnde Gemenge beider sind. Wenn auch die Desoxycholsäure ein nahezu unlösliches, die Cholalsäure ein leicht lösliches Barytsalz bilden, so gelingt diese Trennung dennoch nicht aus dem Grunde, den ich schon angeführt: weil cholalsaures Baryum

beträchtliche Mengen von desoxycholsaurem Baryum in Lösung zn halten vermag. Wohl aber gelingt es, Cholalsäure und Desoxycholsäure durch fractionierte Krystallisation zu trennen, weil Desoxycholsäure weit leichter in Alkohol löslich ist als Cholalsäure. Es wurde so vorgegangen, dass z. B. die nach dem heißen Umkrystallisieren der zweiten Krystallisation erhaltene Mutterlauge zum heißen Lösen der dritten Krystallisation benützt wurde, allenfalls unter Zugabe neuer Mengen von Alkohol. Die beim Erkalten ausgefallenen Krystalle bestanden der Hauptmenge nach aus Cholalsäure, während die Desoxycholsäure in der neuen Mutterlauge blieb und daraus nach dem Abdestillieren und Versetzen mit Äther in der Kälte zum reichlichen Auskrystallisieren gebracht werden konnte. Um das ganze vorhandene Materiale einerseits in reine Cholalsäure, anderseits in eine wenigstens der beiweitem größten Menge nach aus Desoxycholsäure bestehende Portion zu scheiden, dürften wohl über dreißig Einzeloperationen nöthig gewesen sein.

Zur Untersuchung der sich beim fractionierten Umkrystallisieren ergebenden Zwischenfractionen bediente ich mich entweder der unmittelbaren Betrachtung mit dem Mikroskop, am besten im dunklen Gesichtsfelde zwischen gekreuzten Nicols, um zu entscheiden, ob die Tetraeder der Cholalsäure oder die Prismen der Desoxycholsäure überwiegen, oder aber ich bediente mich mit großem Vortheile der vorhergehenden Oxydation mit concentrierter Salpetersäure, die, wie schon erwähnt, Desoxycholsäure in Cholansäure überführt. Bei Verwendung reiner Desoxycholsäure gelingt es ohneweiters, beim Kochen mit Salpetersäure und nach entsprechendem Verdünnen die doppelbrechenden Kügelchen von Cholansäure mit radiärer Structur, die im dunklen Gesichtsfelde des Polarisationsmikroskopes helleuchtend mit einem regelmäßig gestellten dunklen Kreuze erscheinen, zu erhalten. Bei gleichzeitigem Vorhandensein von Cholalsäure und Desoxycholsäure, insbesondere wenn Letztere in nicht krystallisiertem Zustande vorliegt, wie in den allerletzten Mutterlaugen und in den mit Chlorbaryum erzeugten, schmierigen Fällungen, kann jedoch das ausfallende Reactionsproduct amorph bleiben, wenn man nicht

für eine tiefergreifende Zerstörung der minder widerstandsfähigen Cholalsäure und der Schmieren sorgt. Als geeignetes Mittel dazu erwies sich Kaliumpermanganat. Die Ausführung der Reaction war folgende: Ein etwa bohnengroßes Stück der zu untersuchenden Krystallisation oder aber eines amorphen Productes wird mit 3 bis 5 cm^3 concentrierter Salpetersäure solange gekocht, bis die Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe aufgehört hat, und in das siedende Gemisch tropfenweise solange von einer vierprocentigen Kaliumpermanganatlösung zugetropft, als noch augenblickliche Entfärbung eintritt. Darauf wird unter Schütteln rasch abgekühlt, bis zur Lösung der Hauptmenge wieder erhitzt und endlich unter anhaltendem Schütteln abgekühlt. Waren in dem untersuchten Materiale irgendwie nennenswerte Mengen von Desoxycholsäure vorhanden, so zeigt das erhaltene Reactionsproduct entweder sofort oder aber nach längerem Stehen das schon geschilderte höchst charakteristische Bild im Polarisationsmikroskop. Mit dieser Verfahren ist es mir z. B. mit Leichtigkeit gelungen, nachzuweisen, dass in den amorphen Abfallsproducten, wie den allerletzten Mutterlaugen und in den mit Chlorbaryum aus der Sommerrohsäure und aus den Mutterlaugen der Wintersäure ausgefällten Massen der Hauptmenge nach Desoxycholsäure enthalten ist.

Während aus den Krystallisationen, in denen Cholalsäure vorherrschte, letztere durch bloßes Umkrystallisieren leicht vollkommen rein zu erhalten war, musste die Reinigung der mit Desoxycholsäure angereicherten Fractionen von Cholalsäure auf Grund des Löslichkeitsunterschiedes ihrer Barytsalze erfolgen. Dazu eigneten sich aber aus dem schon bekannten Grunde nur jene Krystallisationen, in welchen die Cholalsäuremenge so gering war, dass nur unbeträchtliche Mengen von desoxycholsaurem Baryum davon in Lösung gehalten werden konnten. Es wurden daher zur Darstellung reiner Desoxycholsäure nur jene Fractionen verwendet, deren ammoniakalische Lösung mit Chlorbaryum einen reichlichen Niederschlag ausfallen ließ. Diese wurden dann vereinigt, in verdünntem Ammoniak gelöst und mit überschüssigem Chlorbaryum versetzt. Nach dem Stehen über Nacht war der

entstandene Niederschlag durchwegs in zu Rosetten vereinigten kleinen Prismen krystallisiert; er wurde nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser noch einmal aus Alkohol heiß umkrystallisiert. Alles löslich Gebliebene wurde nach dem Überführen in die freie Säure einer weiteren fractionierten Krystallisation unterzogen und daraus noch weitere Mengen von Cholalsäure und Desoxycholsäure gewonnen.

Auf diese Weise ist es mir gelungen, Mengen von reiner Cholalsäure und Desoxycholsäure zu gewinnen, wie sie noch selten oder kaum jemals zusammen vorhanden gewesen sein dürften. Leider bin ich nicht in der Lage, genauere Aufschlüsse über den Gehalt der Rohsäure an Desoxycholsäure zu machen, erstens, weil ich öfters, wahrscheinlich infolge der großen Nachfrage, zweifellos verdünnte Galle erhalten habe, wie die plötzlich schlechten Ausbeuten an Rohsäure bewiesen, und weil das Verfahren der fractionierten Krystallisation mit unvermeidlichen Verlusten verbunden ist und endlich, weil sich die in den allerletzten Mutterlaugen und in den mit Chlorbaryum bei der Reinigung der Mutterlaugen verbliebenen Mengen von Desoxycholsäure der Beurtheilung entziehen. Nach einer approximativen Schätzung möchte ich den Gehalt der sogenannten Rohcholalsäure an Desoxycholsäure auf mindestens 5 bis 10% veranschlagen, und ich halte es dabei für wahrscheinlich, dass ich damit noch weit unter dem wahren Werte geblieben bin.

Überblicken wir die gesammten bisherigen Untersuchungsergebnisse, so folgt daraus als Thatsache gegenüber den herrschenden bisherigen Anschauungen, dass sich auch aus der frischen, höchstens ein oder zwei Tage alten Rindergalle des Grazer Schlachthauses regelmäßig Desoxycholsäure isolieren lässt, und zwar nicht nur im Sommer, sondern auch im Winter, wo eine irgendwie beträchtliche Reduction von Cholalsäure zu Desoxycholsäure durch Fäulnis in der überdies so kurzen Zeit auszuschließen ist, dass also Desoxycholsäure mit Cholalsäure zusammen die Hauptmenge der sogenannten Rohcholalsäure ausmacht und erstere daher bei einer quantitativen Cholalsäurebestimmung nach Lassar-Cohn[1] fälschlich als Cholalsäure in Rechnung gesetzt werden würde.

[1] Lassar-Cohn, Habilitationsschrift, S. 70; Ber., *26*, 149.



Hier muss erwähnt werden, dass Vahlen[1] aus Rohcholalsäure beträchtliche Mengen von Choleïnsäure isoliert hat, von der er bestimmt annimmt, dass sie nicht identisch ist mit Desoxycholsäure, da er von letzterer dieselben Oxydationsproducte, wie sie die Cholalsäure liefert, erwartet hat, während ich gerade gezeigt habe, dass Choleïnsäure und Desoxycholsäure identische Oxydationsproducte liefern.

Endlich habe ich noch über Bemühungen zu berichten, die darauf gerichtet waren, einen zahlenmäßigen Ausdruck für die Krystallisationsfähigkeit der verschiedenen reinen und amorphen Producte aufzufinden. Als brauchbar erwies sich dabei die Methode der volumetrischen Carboxylbestimmung, die stets in der Weise zur Ausführung gelangte, dass die bei 100° im Vacuum getrocknete Probe mit 0·1 normaler Kalilauge unter Benützung von Phenolphthaleïn als Indicator titriert wurde und in einer zweiten Probe der übrigens ganz minimale Aschengehalt bestimmt wurde. Der Übersichtlichkeit wegen stelle ich dieser Reihe Bestimmungen an reiner Desoxycholsäure und reiner Cholalsäure voraus und theile die Ergebnisse nur in ihren Resultaten mit.

In 100 Theilen:

	Gefunden für reine Desoxycholsäure	Berechnet für $C_{24}H_{40}O_4$
COOH....	11·79	11·47

	Gefunden für reine Cholalsäure		Berechnet für $C_{24}H_{40}O_5$
COOH....	10·95	10·96	11·03

Dritte Krystallisation der Winterdarstellung	11·30,	11·08% COOH.
Winterrohsäure	10·92,	11·04% COOH.
Wintermutterlaugen nach vorhergehender Barytreinigung	10·39,	10·45% COOH.
Nicht gereinigte Wintermutterlauge	10·29,	10·15% COOH.
Sommerrohsäure	8·39,	8·46% COOH.

[1] Zeitschrift für physiol. Chemie, *21*, S. 264, und *23*, S. 108.

Aus den Barytfällungen wiedergewonnene amorphe, schmierige Säure .... 7·50, 7·54% COOH.

Wir sehen aus dieser Zusammenstellung, dass mit abnehmendem COOH-Gehalt auch die Krystallisationstendenz abnimmt und dass unterhalb von etwa 10% COOH überhaupt keine Krystallisation zu erwarten ist.

Wir haben also in der COOH-Bestimmung ein einfaches Mittel in der Hand, um die Güte und Krystallisationsfähigkeit z. B. von Rohsäuren rasch zu bestimmen; ich verweise nur auf den großen Unterschied zwischen Sommerrohsäure mit 8·39 und 8·46% und Winterrohsäure mit 10·92 und 11·04% COOH hin. Wir erfahren aber daraus weiter noch, dass die Krystallisationsbehinderung durch Körper hervorgerufen wird, die entweder überhaupt keine Säuren mehr sind oder die im Verhältniss zu ihrer Basicität ein viel größeres Moleculargewicht haben als Cholalsäure und Desoxycholsäure, denn diese Körper lassen sich durch Fällung mit Chlorbaryum entfernen, wie des öfteren erwähnt, und weil gerade die Massen, die man erhält, wenn man diese Barytfällungen durch Kochen mit Soda zerlegt, vom entstandenen Baryumcarbonat abfiltriert und die opalisierenden Filtrate mit Salzsäure ausfällt, in dieser Reihe die allerniedrigsten Werte mit 7·50 und 7·54% zeigen. Da wir aus den schon mitgetheilten Oxydationsversuchen mit Salpetersäure und auch später mitzutheilenden Versuchen wissen, dass in diesen mit Chlorbaryum niedergeschlagenen Massen große Mengen von Desoxycholsäure enthalten sind, von welcher man nicht annehmen kann, dass sie als solche die Krystallisation hindert, da wir gerade bei der vorhin beschriebenen Fractionierung Gemenge von Cholalsäure und Desoxycholsäure miteinander gut krystallisieren gesehen haben, so kann von dem gefundenen niedrigen Carboxylgehalte auf die neben Desoxycholsäure darin vorkommenden Körper nicht mehr viel entfallen.

Wenigstens eines dieser die Krystallisation behindernden Körper konnte ich habhaft werden und gelangte dadurch zu einer theilweisen Erklärung der Krystallisationsbehinderung in



meinen Mutterlaugen. Lassar-Cohn hat für das schlechte Krystallisationsvermögen seiner Mutterlaugen bekanntlich die Bildung des Äthylesters der Cholalsäure beim heißen Umkrystallisieren der Rohsäure aus Alkohol als Erklärung in Anspruch genommen. Da ich, wie aus dem Voranstehenden deutlich hervorgeht, das heiße Umkrystallisieren der Rohsäure grundsätzlich vermieden habe, fallen bei mir die von Lassar-Cohn behaupteten Bedingungen für die Bildung eines Äthylesters der Cholalsäure vollkommen weg. Ich füge überdies noch hinzu, dass es mir ferne liegt, seine Erklärung für seine Mutterlaugen, insbesondere nachdem er bei der Oxydation derselben nicht freie Dehydrocholsäure, sondern ihren Äthylester erhalten hat, in Zweifel zu ziehen, sondern gebe für meine Mutterlaugen, die nach der Art, wie sie zustande gekommen sind, andere sind als die seinen, auch eine andere Erklärung ihrer schlechten Krystallisierbarkeit, ohne damit auszuschließen, dass auch noch andere Ursachen daran betheiligt sein können.

Jene opalisierenden Filtrate, die ich insbesondere nach dem Zerlegen der Barytfällungen aus Sommerrohsäure erhielt, trübten sich bei zunehmender Verdünnung immer stärker, und bei genauerem Zusehen konnte man wahrnehmen, dass diese Trübung von sehr feinen, in der alkalischen Flüssigkeit aufgeschwemmten Tröpfchen herrührt. Durch wiederholtes Filtrieren durch dasselbe Filter blieb darauf eine ganz beträchtliche Menge eines grauen Niederschlages zurück, der sich nach dem Waschen und Trocknen als in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich erwies und sogar nach eintägiger Digestion mit starker überschüssiger Natronlauge auf dem Wasserbade seiner Hauptmenge nach ungelöst blieb. Beim Kochen mit alkoholischem Kali, sowie mit einer concentrierten alkoholischen Cholalsäurelösung, als auch mit wässerigem Kali, dem große Mengen reiner Cholalsäure zugesetzt worden waren, gieng die Hauptmenge in Lösung. Auf Grund dieser Eigenschaften halte ich diesen Körper für ein Dyslysin[1] und nehme mit einiger Berechtigung an, dass er kein genuiner Gallenbestandtheil ist, sondern erst im Verlaufe der späteren

[1] Mylius, Ber., *20*, 1977 bis 1979.

Operationen in der Rohcholalsäure als Endproduct eines Anhydrierungsprocesses entstanden ist, dessen Ursache z. B. Spuren von Salzsäure oder auch andere Einflüsse sein können. Wir wissen ferner seit Hoppe-Seyler,[1] dass Gemenge von Dyslysinen und Cholalsäure (sogenannte Choloidinsäure) sehr schlecht oder auch gar nicht krystallisieren, und begreifen nun, warum die Krystallisationsfähigkeit eines solchen Gemenges nach dem Kochen mit starken Alkalien zunehmen muss. Wenn wir weiters in Betracht ziehen, dass die in Alkalien noch löslichen Dyslysine eine Fällung bei Zusatz von Chlorbaryum erleiden, was ebenfalls schon bekannt ist[2] und wovon ich mich an einem Präparate, das ich mir durch Erwärmen von reiner, krystallalkoholfreier Cholalsäure mit concentrierter Salzsäure hergestellt habe, überzeugen konnte, so liegt auch darin eine befriedigende Erklärung der von mir ursprünglich rein empirisch aufgefundenen Reinigungsmethode durch Fällen der verdünnten ammoniakalischen Lösung mit Chlorbaryum.

III. Oxydation von reiner Cholalsäure und ihrer amorphen Abfallsproducte mit Kaliumpermanganat.

a) Von reiner Cholalsäure.

Clève[3] war der erste, dem es gelungen ist, durch Einwirkung von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung auf Cholalsäure einen krystallisierten Körper, die Biliansäure, zu erhalten. Er bemerkt ausdrücklich, dass dabei fast die doppelte Menge Permanganat verbraucht wird.

Dieses Verfahren hat in jüngerer Zeit eine wesentliche Verbesserung durch Lassar-Cohn[4] insoferne erfahren, als er das Natriumbisulfit zur Lösung der Manganniederschläge und Barytwasser zur Trennung von Biliansäure und Isobiliansäure in Anwendung gezogen hat.

Ich habe für meine Zwecke dieses Verfahren insoferne etwas modificiert, als ich in etwas kleineren Flüssigkeitsmengen

---

1 Journal für prakt. Chemie, *89*, S. 87 und 257.

2 Mylius, Ber., *20*, 1978.

3 Bull. Soc. Chim., *35*, 373 bis 379, 429 bis 433 (1881), *38*, 131 bis 136.

4 Ber., *32*, 683 bis 687.

arbeitete, die nothwendige Kaliumpermanganatmenge nicht auf einmal, sondern portionenweise zusetzte und endlich in weit geringerem Überschusse. Demzufolge wurden in den mir zur Verfügung stehenden großen Präparatencylindern von 12 bis 14 *l* Inhalt je 100 bis 150, manchmal sogar 200 *g* krystallalkoholfreie Cholalsäure nach dem Lösen in Ammoniak auf etwa 8 *l* Lösung mit Brunnenwasser verdünnt und mit einer am Wasserbade frisch bereiteten Lösung von 100 *g* Permanganat in 700 cm^3 Wasser versetzt. Nach 24 Stunden war längst schon Entfärbung eingetreten und es erfolgte ein neuerlicher, gleich großer Zusatz von Permanganat, der bei Verarbeitung von 100 *g* Cholalsäure nach 24 Stunden in der Regel nicht vollständig verbraucht worden ist. Bei Verarbeitung von mehr als 100 *g* Cholalsäure wurde mit diesen täglichen Zusätzen von je 100 *g* Permanganat solange fortgefahren, bis doppelt soviel Permanganat als Cholalsäure in Reaction gebracht worden ist. Meist nahm ich beim letzten Zusatz überdies noch einen Überschuss von 10 bis 20 *g* Permanganat. Nachdem Letzteres verbraucht ist, also frühestens nach 2 bis 4 Tagen versetzt man das Reactionsgemisch mit Natriumbisulfitlösung,[1] bis sich eine herausgenommene Probe mit Schwefelsäure vollständig entfärbt, und fällt das Ganze mit Schwefelsäure. Nach weiteren 24 Stunden wurde die über dem blendend weißen Reactionsproduct stehende klare Flüssigkeit abgehebert und der Rest abgesaugt. Die noch feuchte rohe Biliansäure löst man in der erforderlichen Menge kalt gesättigten Barytwassers (vorheriges Trocknen des Reactionsproductes empfiehlt sich aus dem Grunde nicht, weil sonst die Lösung zu schwer erfolgt), erhitzt zum Kochen, wobei das in der Hitze schwerlösliche Barytsalz der Isobiliansäure ausfällt, wie schon Mylius[2] ausdrücklich hervorhebt, und filtriert heiß am Heiß-

---

[1] Die Natriumbisulfitlösung bereitete ich mir selbst durch Einleiten von schwefeliger Säure, die durch Erhitzen von Holzkohle mit concentrierter Schwefelsäure erzeugt wurde, in eine heiße Lösung von 1 *kg* roher Soda zu 2 *l*. Leitet man hingegen in die kalte Lösung ein, so hat man Schwierigkeiten mit dem sich ausscheidenden Bicarbonat, während das Einleiten in die heiße Lösung keiner Beaufsichtigung bedarf.

[2] Ber., *20*, 1986.

wassertrichter. Aus dem erkalteten Filtrate fällt auf Salzsäurezusatz Biliansäure in feinen Flocken aus. Diese werden abgesaugt und noch feucht in siedendem Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur entstehenden Trübung versetzt. Beim Erkalten fällt anfangs die Säure nur amorph aus, und nach mehrstündigem Stehen, insbesondere in der Kälte, entstehen reichlich Krystalle.

Nach weiterem derartigen Umkrystallisieren sind die Krystalle nach vorhergehendem Sintern bei 269° geschmolzen (Lassar-Cohn[1]). Krystallisiert man noch weiter um, so erhebt sich der Schmelzpunkt bis zu 274 bis 275° und bleibt constant, und auch der Abdampfungsrückstand der letzten Mutterlauge schmilzt bei der zuletzt angegebenen Temperatur.

In einem später zu besprechenden Versuche handelte es sich mir darum, absolut reine, insbesondere von Cholansäure vollkommen freie Biliansäure zu verwenden. Zu diesem Zwecke wurden 300*g* meiner reinen Cholalsäure noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Sie schmolz danach ebenfalls bei 195° und gab bei der Verbrennung folgende Werte:

I. Nach dem Trocknen im Vacuum bei 105° lieferten 0·2409 *g* 0·2144 *g* H_2O und 0·6233 *g* CO_2.

Später wurden noch von demselben Präparate gleichzeitig zwei Verbrennungen in meinem automatischen Verbrennungsofen ausgeführt:

II. 0·2454 *g* dieser Krystalle verloren beim Trocknen im Vacuum bei 100° 0·0255 *g* an Gewicht und lieferten 0·1975 *g* H_2O und 0·5678 *g* CO_2.

III. 0·1886 *g* verloren 0·0195 *g* und lieferten 0·1500 *g* H_2O und 0·4364 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_6O$
	I	II	III	
C_2H_6O	—	10·39	10·34	10·13
C	70·56	70·42	70·38	70·58
H	9·96	10·05	9·92	9·88

[1] Ber., *32*, 684.

Von diesem reinsten Cholalsäurepräparat wurden 100 *g* mit Permanganat nach dem vorher geschilderten Verfahren oxydiert und auf Biliansäure verarbeitet. Nach oftmaligem luxuriösen Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt von 274 bis 275° constant. Ich lege darauf deshalb einigen Wert, weil alle bisherigen Beobachter niedrigere Schmelzpunkte für die reine Biliansäure angegeben haben, wohl deshalb, weil sie, um Materialverluste zu vermeiden, nicht genügend oft umkrystallisiert haben.

0·2722 *g* dieser krystallisierten Biliansäure verloren beim Trocknen im Vacuum bei 100° 0·0203 *g* an Gewicht und lieferten beim Verbrennen 0·1716 *g* H_2O und 0·5920 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{34}O_8+2H_2O$
H_2O	7·46	7·48
C	64·09	63·96
H	7·62	7·61

b) Oxydation von roher Cholalsäure.

Eine wesentliche Vereinfachung hat die Darstellung von Biliansäure dadurch erfahren, dass es mir gelungen ist, auch bei der Oxydation von roher, nicht krystallisierter Cholalsäure ebenso leicht reine Biliansäure zu erhalten wie aus reinster Cholalsäure. Dazu ist es wie ich mich später überzeugt habe, und es seither ausschließlich übe, nicht einmal notwendig, nach dem Zerkochen der Galle mit rohem Natron die Fällung mit Chlorbaryum vorzunehmen. Das Verfahren ist genau dasselbe, wie für reine Cholalsäure bereits angegeben; man erhält danach ein ebenso schneeweißes Reactionsproduct wie aus reiner Cholalsäure. Eine kleine Abweichung tritt nur insoferne ein, als man hier im rohen Reactionsproduct außer Biliansäure und Isobiliansäure auch noch Cholansäure und Isocholansäure, die beiden Oxydationsproducte der Desoxycholsäure und die unveränderten Fettsäuren der Galle vorfindet. Durch Lösen des Reactionsproductes in kaltem überschüssigen Barytwasser geht alles bis auf die Fettsäuren in Lösung, durch Aufkochen

des Filtrates und siedend heißes Filtrieren entfernt man die Barytsalze der beiden Isosäuren, so dass schließlich nur biliansaures und cholansaures Baryum in Lösung bleiben. Zur Trennung dieser beiden habe ich anfangs die Eigenschaft des cholansauren Baryums, beim Aufkochen der mit Kohlensäure gesättigten Lösung auszufallen, zu benützen versucht, es zeigte sich aber, dass dabei nicht alles ausfällt, auch wenn man die Lösung durch Abdampfen stark einengt. Leicht hingegen gelingt die Trennung dieser beiden Säuren durch fractionierte Krystallisation, da Cholansäure in Alkohol etwas schwerer löslich ist als Biliansäure. Die besten Resultate habe ich erhalten durch Anreiben der nach dem Absaugen noch feuchten, aus dem letzten Filtrate mit Salzsäure niedergeschlagenen amorphen freien Säuren mit wenig Alkohol zu einem Brei und mehrtägiges Stehenlassen in der Kälte. Durch Absaugen werden fast alle Verunreinigungen, insbesondere Farbstoffe entfernt, und man erhält eine Masse von großer Krystallisationsfähigkeit. Nun löst man heiß in viel Alkohol und setzt nur wenig Wasser zu. Es scheiden sich in kürzester Zeit feine Nädelchen von Cholansäure aus, während die Hauptmenge der Biliansäure in Lösung bleibt. Durch weiteres Umkrystallisieren in der schon bekannten Weise erhält man reine Cholansäure vom Schmelzpunkt 294 bis 295°. Durch Einengen der Mutterlaugen und weiteres Umkrystallisieren derselben erhält man reine Biliansäure, die bei 274 bis 275° schmilzt.

Nach diesem Verfahren habe ich z. B. neben Biliansäure große Mengen von Cholansäure aus »Sommerrohsäure« erhalten.

Bemerken möchte ich auch noch, dass es mir hingegen nicht gelungen ist, aus den Barytniederschlägen die beiden Isosäuren, Isobiliansäure und Isocholansäure, zu isolieren oder zu trennen, während die Darstellung der Isobiliansäure aus reinem Materiale sehr leicht gelingt.

c) Oxydation von Mutterlaugen und anderen Abfallproducten der Cholalsäure.

Eine weitere Quelle für die Gewinnung von Cholansäure sind mir jene ältesten Mutterlaugen geworden, aus denen ich

zuerst Desoxycholsäure zu isolieren Gelegenheit hatte, ferner die Mutterlaugen, die von den Krystallisationen aus der »Sommerrohsäure« abfielen, die letzten, nicht krystallisierenden Mutterlaugen von den Winterdarstellungen, und endlich jene Massen, die sowohl beim Reinigen der Sommerrohsäure, sowie der übrigen Mutterlaugen durch Fällung der einprocentigen Lösungen mit Chlorbaryum niedergerissen worden sind. Auch hier war das Verfahren genau wie bei *b*, nur möchte ich hier erwähnen, dass die in heißem Barytwasser unlöslichen Theile des Reactionsproductes nach dem Zersetzen mit siedender Sodalösung im Gegensatze zu den aus reinem Materiale gewonnenen außerordentlich schlecht filtrieren, weil den Baryumcarbonatniederschlag eine amorphe, gequollene Masse einhüllt. Dyslysin?

Das Ergebnis dieser Oxydation war durchgehends Cholansäure, denn es war nicht möglich, neben viel Cholansäure eventuell auch noch geringe Mengen von Biliansäure mit Sicherheit nachzuweisen, was man nach den Löslichkeitsverhältnissen dieser beiden Säuren begreiflich findet.

d) Darstellung größerer Mengen von Cholansäure.

An dieser Stelle möchte ich über meine Bemühungen berichten, ein einfaches Verfahren zu ermitteln, welches ermöglicht, große Mengen von Cholansäure darzustellen.

Zu diesem Ende versuchte ich zuerst, ob es nicht gelingt, durch Reduction von Biliansäure zu der um ein O-Atom ärmeren Cholansäure zu gelangen. 1 *g* reine Biliansäure, gelöst in 20 cm^3 Eisessig, wurde mit 0·5 *g* Zinkstaub unter Rückfluss 7 Stunden lang gekocht. Nach dem Eingießen in Wasser und Umkrystallisieren wurde reine Biliansäure unverändert wiedergewonnen.

Es wurde daher versucht, aus roher Cholalsäure rohe Desoxycholsäure und durch Oxydation letzterer Cholansäure zu gewinnen. Schon Mylius[1] hat die Anschauung ausgesprochen, dass die Desoxycholsäure, die er zuerst in faulender Galle aufgefunden hat, als ein Reductionsproduct der Cholalsäure

[1] Ber., *19*, 373.

aufzufassen ist, und theilt mit, dass es ihm auch gelungen ist, reine Cholalsäure durch Fäulnis in Desoxycholsäure überzuführen. Später hat Vahlen[1] sogar zwei Methoden angegeben, um im kleinen mit anorganischen Mitteln Cholalsäure zu Desoxycholsäure zu reducieren. Eine dieser Methoden besteht darin, dass man Cholalsäure mit Zinkstaub in Eisessiglösung kocht. Sie war für mich aus dem Grunde ausgeschlossen, weil sie für eine Darstellung im Großen zu umständlich und zu kostspielig ist.

Weiters führt Vahlen die Reduction der ammoniakalischen Lösung von Cholalsäure mit Zinkstaub an und meint, dass dieser hiebei sehr viel energischer einwirke als in essigsaurer Lösung, weil selbst mäßiges Erhitzen auf dem Wasserbade die Reaction bald so weit führt, dass in der vom überschüssigen Zinkpulver abfiltrierten Flüssigkeit mit Salzsäure keine harzigen Fällungen mehr zu bekommen sind. Ich habe derartige Versuche öfter angestellt, in der Meinung, dass es dabei zu wasserlöslichen Säuren kommt, und gefunden, dass keine solchen entstehen, wohl aber, dass bei längerem Erwärmen oder Kochen der ammoniakalischen Lösung von Cholalsäure mit Zinkstaub das sogar krystallisierte Zinksalz der organischen Säure ausfällt infolge Ammoniakverlustes der Lösung, denn durch einen neuerlichen Ammoniakzusatz vermag man das Ausgefallene wieder in Lösung zu bringen, worauf neuerliches Kochen wieder Fällung bewirkt.

Ich habe eine Reduction von roher Cholalsäure in der Weise herbeizuführen versucht, dass ich den feuchten Rohsäurekuchen mit dem halben Gewichte Zinkstaub tüchtig durchgeknetet und in verschlossenen Gläsern einige Monate stehen ließ. Auch dabei bildete sich das Zinksalz, in dem reichlich Gasblasen eingeschlossen waren. Die schon besprochene Salpetersäurepermanganatprobe zeigte mir eine reichliche Menge von Desoxycholsäure an.

Das allereinfachste und daher empfehlenswerteste Verfahren zur Reduction roher Cholalsäure zu Desoxycholsäure ist das von Mylius zuerst geübte Faulenlassen der Galle. Ich

[1] Zeitschrift für physiol. Chemie, *23*, 99 bis 108.



habe 50 *kg* Galle mit Pankreas versetzt und in nicht ganz luftdicht schließenden Gefäßen vom Frühjahre bis zum Herbst an einem warmen Orte faulen lassen. Danach wurde diese Galle wie zum Zwecke der Darstellung von Cholalsäure mit überschüssigem rohen Natron 2 bis 3 Tage lang gekocht und nach dem Erkalten mit Salzsäure ausgefällt. Der erhaltene Rohsäurekuchen, aus welchem man die Fettsäuren gar nicht zu entfernen braucht, eignet sich ohneweiters zu dem unter *b* beschriebenen Verfahren und liefert dabei die größten Mengen von Cholansäure.

Dadurch habe ich mich in den Besitz eines Ausgangsmateriales für das Studium der noch strittigen Körper, die bei der Oxydation von Cholansäure mit concentrierter Salpetersäure entstehen, gesetzt, ohne den mühsamen und kostspieligen Weg über reine Desoxycholsäure gemacht haben zu müssen.

IV. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Biliansäure.

Schon Lassar-Cohn[1] theilt mit, dass es ihm gelungen ist, dabei einen krystallisierten Körper zu erhalten, bemerkt aber ausdrücklich, dass er ihn nicht näher untersucht hat. Da mir genügend Biliansäure zur Verfügung gestanden ist und seither nichts weiter über diesen Körper verlautet hat, habe ich es unternommen, ihn zu untersuchen.

Schon in einem Vorversuche konnte ich Krystalle erhalten, die einen Gehalt von 12·84 $^0/_0$ Cl aufwiesen, was auf eine Biliansäure hindeutet, in welcher ein O-Atom gegen zwei Cl-Atome ausgetauscht ist und die 14·03 $^0/_0$ Cl verlangt.

Weitere Versuche haben ergeben, das die beste Ausbeute an krystallisiertem Materiale bei einem bestimmten Überschuss über die berechnete Menge von Phosphorpentachlorid zu erhalten ist. 5·4 *g* krystallisierte Biliansäure wurden in eine Eprouvette gefüllt, eine Rinne geklopft und im Vacuum bei 100° getrocknet. Nach $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden war die Säure trocken und wog rund 5 *g*. Sie wurde in einem Kölbchen mit 20 cm^3

[1] Ber., *32*, 683 bis 687.

trockenen und reinen Chloroform übergossen und zuerst mit 7*g*, nach dem Aufhören der stürmischen Reaction mit 8*g* Phosphorpentachlorid versetzt und, mit Steigrohr versehen, auf dem Wasserbade noch 1/2 Stunde erwärmt. Durch öfteres Waschen mit Wasser in einer sehr flachen Schale und schließliches Abdunsten des Chloroforms wurde ein braunes Harz gewonnen, welches nach dem Trocknen zerrieben und in 12 cm^3 Eisessig heiß gelöst wurde. Die Lösung begann sofort zu krystallisieren. Es wurden meist ziemlich genau 2*g* dieser Krystalle als erste Krystallisation erhalten. Bei weiterem Umkrystallisieren aus Eisessig änderte sich die Löslichkeit dieses Körpers in Eisessig insoferne auffällig, als er sich immer schwerer löste, und erreichte schließlich den constanten Schmelzpunkt von 249 bis 250°. Während es vorher nicht gelingen wollte, ihn aus Alkohol krystallisiert zu erhalten, war es jetzt ebenso leicht, ihn aus Eisessig, wie aus Alkohol umzukrystallisieren. Feine Prismen.

0·2028*g* dieser Krystalle verloren beim Trocknen nichts an Gewicht und lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0·1145*g* AgCl.

0·1826*g* lieferten 0·1144*g* H_2O und 0·3815*g* CO_2.

0·1909*g* verbrauchten beim Titrieren in alkoholischer Lösung unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator 11·4 cm^3 0·1normale KOH.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{34}O_7Cl_2$
C	56·99	57·00
H	7·01	6·78
Cl	13·96	14·03
COOH	26·87	26·72

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Biliansäure entsteht demnach eine ebenfalls dreibasische Säure, die als eine Dichlormonodesoxybiliansäure aufzufassen ist, weil in ihr zwei Cl-Atome an Stelle eines O-Atomes der Biliansäure getreten sind.

Die ebenfalls krystallisierten Mutterlaugen von dem beschriebenen einheitlichen Körper sind ärmer an Chlor, es wurden in einer solchen Fraction nur 10·63% Cl bestimmt.

V. Isobiliansäure.

Zu ihrer Darstellung haben sich nur die in der Hitze unlöslichen Barytniederschläge[1] geeignet, die bei der Reinigung des aus reiner Cholalsäure erhaltenen Oxydationsproductes erhalten wurden, hingegen ist es bisher nicht gelungen, aus jenen Barytniederschlägen reine Isobiliansäure darzustellen, die bei der Reinigung von cholansäure- und isocholansäurehaltigem Materiale erhalten wurden. Durch Erwärmen mit überschüssiger Sodalösung auf dem Wasserbade, Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Baryumcarbonat und Fällen des verdünnten Filtrates mit Salzsäure wurde die amorphe Säure erhalten. Um sie zu reinigen, wurde sie nochmals mit überschüssigem Barytwasser ausgekocht und aus dem heiß abfiltrierten Niederschlage wieder auf dem Wege über das Natronsalz die freie Säure regeneriert. Sie war aus Alkohol sehr leicht zum Krystallisieren zu bringen, wenn man ihre heiße alkoholische Lösung nach dem Filtrieren mit etwas Wasser versetzte. Schon nach dreimaligem derartigen Umkrystallisieren schmolz sie bei 243 bis 244°, und nach dem fünften Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt constant 244 bis 245°, ohne dass dabei Bräunung oder Aufschäumen eingetreten wäre. Latschinoff[2] gibt den Schmelzpunkt der Isobiliansäure zu 234 bis 237° unter Bräunung und Zersetzung an. Im Polarisationsmikroskop untersucht, stellt die Isobiliansäure flache Prismen und Tafeln mit außergewöhnlich starker Doppelbrechung dar, so dass an jedem einzelnen Krystall die prächtige Erscheinung der Farben dünner Plättchen sehr deutlich zu sehen ist. Zum Zwecke der besseren Unterscheidung dieser beiden Isomeren, der Biliansäure und der Isobiliansäure, wurde von beiden das specifische Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung bei Na-Licht bestimmt.

[1] Mylius, Ber., *19*, 2000 bis 2009.

[2] Ber., *19*, 1529 bis 1532.

Als Drehungswinkel α ist das Mittel aus etwa zehn Ablesungen angegeben.

Biliansäure, lufttrocken	Isobiliansäure, bei 100° im Vacuum getrocknet	
	Präparat I	Präparat II
$c = 3 \cdot 1966$	$c = 2 \cdot 5020$	$c = 1 \cdot 73266$
$\alpha = +3 \cdot 069$	$\alpha = +3 \cdot 3887$	$\alpha = +2 \cdot 3333$
$l = 200\, mm$	$l = 200\, mm$	$l = 200\, mm$
$[\alpha_D] = +48 \cdot 003$	$[\alpha_D] = +67 \cdot 72$	$[\alpha_D] = +67 \cdot 33$

Während bisher über das specifische Drehungsvermögen der Isobiliansäure keine Bestimmungen vorgelegen sind, wurde für dasselbe von Cleves Mitarbeiter, Angström, für die Biliansäure mit +47·4, und von Bullenheim, der allerdings eine außerordentlich verdünnte Lösung untersuchte, +45·93° angegeben.

Präparat I: 0·2207 *g* verloren 0·0088 *g* und lieferten 0·1427 *g* H_2O und 0·4961 *g* CO_2.

Sodann wurden noch die beiden Präparate gleichzeitig in meinem automatischen Verbrennungsofen analysiert.

Präparat I: 0·1928 *g* verloren beim Trocknen im Vacuum bei 100° 0·0074 *g* und lieferten 0·1298 *g* H_2O und 0·4341 *g* CO_2.
Präparat II: 0·2458 *g* verloren beim Trocknen im Vacuum bei 100° 0·0098 *g* und lieferten 0·1654 *g* H_2O und 0·5531 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{24}H_{34}O_8+H_2O$
	I	I	II	
H_2O	3·98	3·84	3·99	3·85
C	63·85	63·86	63·92	63·96
H	7·53	7·83	7·84	7·61

Wie man aus den Analysenzahlen sieht, stimmen sie auf die Formel mit 24 Kohlenstoffatomen sehr gut, und die von Latschinoff vertretene Anschauung, dass auch der Isobiliansäure 25 Kohlenstoffatome zugrunde liegen sollen, ist schon aus dem Grunde unannehmbar, weil wir heute seit Mylius und Lassar-Cohn sicher wissen, dass die Cholalsäure, aus

welcher bei der Oxydation auch Isobiliansäure entsteht, nur 24 und nicht 25 Kohlenstoffatome im Molecül enthält.

Seit Latschinoff, der eine Reihe von Salzen der Isobiliansäure untersucht hat, wissen wir, dass sie ebenso wie die Biliansäure dreibasisch ist.

Um etwas über die außerhalb der COOH-Gruppen stehenden O-Atome zu erfahren, habe ich auf Isobiliansäure Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung und Hydroxylamin in alkalischer Lösung einwirken lassen und gleichzeitig auch und in genau denselben Mengenverhältnissen und unter denselben Bedingungen diese Reactionen mit Biliansäure ausgeführt.

2*g* Isobiliansäure, gelöst in 6 cm^3, Eisessig wurden mit einer Lösung von 1·5*g* Phenylhydrazin in 4 cm^3 Eisessig versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Genau so wurde mit reiner Biliansäure verfahren. In beiden Fällen erfolgte ganz gleichartig die Ausscheidung von langen, seidenglänzenden, dünnen Prismen, die abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und im Vacuum über Kalk getrocknet, in beiden Fällen 2·6*g*, wogen. Sie wurden noch einmal aus Eisessig heiß umkrystallisiert und schmolzen, gleichzeitig im Capillarröhrchen erhitzt, gleichzeitig bei 262° unter Aufschäumen und Bildung einer rothbraunen Flüssigkeit.

0·1572*g* Isobiliansäurediphenylhydrazon lieferten beim Verbrennen 0·1037*g* H_2O und 0·3935*g* CO_2.

0·1785*g* desselben Präparates lieferten bei $b = 736·5$ *mm* und $t = 15°$ 14·1 cm^3 N, abgesperrt über 33procentiger Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{34}O_6(N_2H.C_6H_5)_2$
C	68·27	68·51
H	7·38	7·35
N	8·98	8·91

Die Übereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Werten ergibt, dass an Stelle der beiden außerhalb der COOH-

Gruppen stehenden O-Atome der Isobiliansäure zwei Phenylhydrazinreste eingetreten sind, genau so also, wie es Mylius[1] schon für die Biliansäure nachgewiesen hat.

2*g* Isobiliansäure, gelöst in einem Gemenge von 5 cm^3 Wasser und 5 cm^3 15procentiger Natronlauge, wurden mit einer Lösung von 1*g* Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Wasser versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Genau so verfuhr ich mit reiner Biliansäure. In beiden Fällen kommt es, wie es Mylius bei der Biliansäure beschrieben hat, bald zur Ausscheidung von glänzenden Krystallflitterchen, und nach dem Erkalten und Verdünnen wurden beide Reactionsgemische mit verdünnter Salzsäure gefällt. Diese beiden Fällungen bestanden aus außerordentlich kleinen Prismen, für die der sichere Nachweis von Doppelbrechung erst bei der Untersuchung im Polarisationsmikroskop über einem Gipsplättchen, das Roth erster Ordnung zeigte, erbracht werden konnte. Beide Präparate erwiesen sich als sehr schwer löslich. Sie wurden aus etwa 60procentigem Alkohol heiß umkrystallisiert. Beide begannen sich bei gleichzeitigem Erhitzen bei 270° unter Bräunung zu zersetzen und waren gegen 300° vollkommen verkohlt, ohne zu schmelzen.

Beide Präparate wurden in meinem automatischen Verbrennungsofen gleichzeitig verbrannt.

0·1530 *g* Isonitrosobiliansäure lieferten dabei 0·1012 *g* H_2O und 0·3363 *g* CO_2.

0·1714 *g* Isonitrosoisobiliansäure lieferten 0·1154 *g* H_2O und 0·3771 *g* CO_2.

0·2071 *g* Isonitrosoisobiliansäure lieferten bei $b = 727$ *mm* und $t = 20°$ 11·4 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Gefunden für		Berechnet für
	Isonitroso-biliansäure	Isonitroso-isobiliansäure	$C_{24}H_{34}O_6(NOH)_2$
C	59·95	60·00	59·96
H	7·40	7·53	7·55
N	—	5·98	5·85

[1] Ber. 20, 1984, 1985.

Es sind also an Stelle zweier O-Atome zwei Isonitrosogruppen in die Isobiliansäure eingetreten, ebenso wie dies auch bei der Biliansäure geschieht.

Aus allen diesen Ergebnissen ist nicht nur zu schließen, dass ebenso, wie es Mylius schon für die Biliansäure dargethan hat, auch die außerhalb der COOH-Gruppen der Isobiliansäure stehenden zwei O-Atome mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin reagieren, also wahrscheinlich Ketongruppen angehören, sondern es ist mit Rücksicht auf das übereinstimmende Verhalten bei ihrer Bildung und die physikalischen Eigenschaften, wie Krystallform und Schmelzpunkt, die Vermuthung auszusprechen, dass die erhaltenen Hydrazone und Isonitrosoverbindungen der beiden untersuchten isomeren Säuren identisch sein könnten, was erst durch weitergehende Versuche entschieden werden soll.

VI. Ciliansäure.

Lassar-Cohn[1] gebürt das große Verdienst, im Jahre 1899 zum erstenmale den Weg gewiesen zu haben, wie man aus Biliansäure ein krystallisiertes Oxydationsproduct, das er Ciliansäure nennt, erhält, da es bis dahin außer Oxalsäure und niederen Fettsäuren nur möglich war, amorphe Producte zu gewinnen. Er gibt dafür folgende Vorschrift: »Man löst 5*g* Biliansäure in 40*cm*³ Natronlauge von 12%, Gehalt, gibt 10*g* Permanganat in 250*cm*³ Wasser gelöst hinzu und kocht im Rundkolben so stark als möglich. In längstens 20 Minuten ist völlige Entfärbung eingetreten«. Nach dem Erkalten versetzt man mit Natriumbisulfit und überschüssiger Schwefelsäure. Aus der an Natriumsulfat sehr reichen Lösung setzt sich im Laufe von 24 Stunden die Ciliansäure in spitzen Platten, wie sich Lassar-Cohn ausdrückt, ab, während ich sie als haarfeine, biegsame Nadeln bezeichnen möchte. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und kann aus der heißen Lösung durch Wasserzusatz umkrystallisiert werden. Der Schmelzpunkt der oftmals umkrystallisierten Säure liegt nach Lassar-Cohn bei

[1] Ber., *32*, 683 bis 687.

242°. Dazu habe ich zu bemerken, dass sich die nicht umkrystallisierten, bloß lufttrockenen, also noch wasserhaltigen Krystalle zwischen 130 und 150° aufblähen und theilweise schäumen und in vollkommen getrocknetem Zustande geradezu typisch bei 224 bis 226° unter Aufschäumen schmelzen. Nach weiterem Umkrystallisieren erhebt sich allmählich der Schmelzpunkt und nach dem sechsten bis achten Umkrystallisieren ist das Verhalten erreicht, welches sich auch bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr änderte, nämlich: die vollständig getrockneten Krystalle beginnen bei 240° zu sintern und schmelzen unter stürmischem Aufschäumen bei 242° zu einer hellen Flüssigkeit. Ich habe dieses Verhalten auch mit größeren Mengen 0·5*g* geprüft und dabei beobachten können, dass das Schäumen infolge von Gasentwicklung beim Erhitzen auf 245 bis 250° in zehn Minuten kaum beendet war. Bisher ist es mir aber auf diesem Wege nicht gelungen, zu einem krystallisierten, im Molecül kohlenstoffärmeren Producte zu kommen.

Die vollkommen von der Mutterlauge getrennten, lufttrockenen Krystalle erleiden, bis sie Gewichtsconstanz erreicht haben, beim Trocknen sowohl im kalten, als auch im Vacuum bei erhöhter Temperatur stets einen oft sehr beträchtlichen Gewichtsverlust, und durch Stehenlassen derselben in einem mit Feuchtigkeit gesättigten Raume nehmen sie wieder an Gewicht zu, ohne deshalb feucht zu erscheinen. Ich halte es deshalb im Gegensatze zu Lassar-Cohn wohl für möglich, dass sie Krystallwasser enthalten, doch lassen die beobachteten Gewichtsverluste keinen eindeutigen Schluss über die Anzahl der darin enthaltenen Krystallwassermolecüle zu, weil die Abgabe (Verwitterung) desselben ebenso leicht als seine Wiederaufnahme erfolgt.

Untersucht wurden drei Präparate, und für die Analyse theils im kalten Vacuum über Schwefelsäure, theils im Vacuum bei 100° neben Schwefelsäure getrocknet, wozu im ersten Falle ungefähr zwei Tage, im zweiten etwa eine Stunde erforderlich ist. Danach war weder ein Unterschied im Schmelzpunkt, noch in den Resultaten zu bemerken.

Ich will schon hier hervorheben, dass alle weiteren Untersuchungen im Gegensatze zu Lassar-Cohn für die

Ciliansäure die Formel $C_{20}H_{28}O_8$ ergeben haben, also um ein O-Atom weniger, als Lassar-Cohn ihr in einer seiner beiden Formeln $C_{20}H_{30}O_{10}$ und $C_{20}H_{28}O_9$ zuschreibt. Da sich nun die Desoxycholsäure und ihre Oxydationsproducte von der Cholalsäure und deren Oxydationsproducten ebenfalls durch einen Mindergehalt eines O-Atomes unterscheiden, habe ich zur Darstellung von Präparat 3 jene reinste Biliansäure, die ich aus meiner reinsten Cholalsäure erhalten habe und deren Gewinnung und zugehörige Analysen schon früher (S. 1051 und 1052) ausführlich angegeben wurden, verwendet. Das Verhalten von Präparat 3 war kein anderes als das der übrigen Ciliansäurepräparate.

Eine Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens von Präparat 3 ergab in alkoholischer Lösung nachfolgende Werte:

$$c = 1\cdot7953$$
$$l = 200\,mm$$
$$\alpha = +3\cdot2917°$$
$$[\alpha_D] = +91\cdot67°$$

Es lieferten:

Präparat I: 0·2574 *g* 0·1695 *g* H_2O und 0·5670 *g* CO_2.
0·1928 *g* 0·1236 *g* H_2O und 0·4274 *g* CO_2.
Präparat II: 0·1750 *g* 0·1125 *g* H_2O und 0·3852 *g* CO_2.
0·2049 *g* 0·1334 *g* H_2O und 0·4517 *g* CO_2.
Präparat III: 0·2015 *g* 0·1308 *g* H_2O und 0·4441 *g* CO_2.
0·1915 *g* 0·1257 *g* H_2O und 0·4232 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

Gefunden						Berechnet für	
I		II		III		$C_{20}H_{28}O_8$	$C_{17}H_{24}O_7$
60·08	60·46	60·03	60·12	60·11	60·27	60·57	59·97
7·36	7·17	7·19	7·28	7·21	7·34	7·12	7·12

Die gefundenen Werte stehen, wie man sieht, mitten zwischen den Zahlen, welche einerseits die Formel $C_{20}H_{28}O_8$ und anderseits die Formel $C_{17}H_{24}O_7$ verlangt. Da bei den geringen Unterschieden eine sichere Entscheidung durch die Elementaranalyse allein nicht zu erwarten ist, wurde sie

durch die Untersuchung des Barytsalzes und durch COOH-Bestimmungen eindeutig herbeigeführt.

Die Darstellung des Barytsalzes erfolgte durch Lösen der freien Säure in überschüssigem Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure, Aufkochen, heißes Filtrieren, Einengen und Hineinfiltrieren der eingeengten Lösung in Alkohol, worin das Barytsalz der Ciliansäure unlöslich ist. Nach dem Absaugen wurde es mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vacuum getrocknet. Es blieb unter allen Umständen amorph.

Präparat I: 0·2147 *g* lieferten nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·1250 *g* $BaSO_4$.
Präparat II: 0·3636 *g* lieferten beim Veraschen 0·1793 *g* $BaCO_3$.

In 100 Theilen:

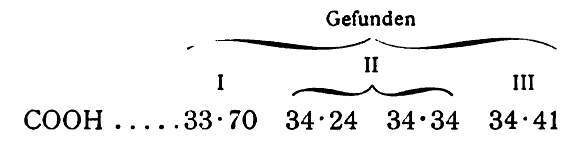
	Gefunden		Berechnet für		
	I	II	$(C_{20}H_{25}O_8)_2Ba_3$	$(C_{17}H_{21}O_7)_2Ba_3$	$C_{17}H_{22}O_7Ba$
Ba....	34·27	34·33	34·40	37·94	28·90

Für die COOH-Bestimmungen wurden die bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Präparate unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator mit 0·1 normaler Kalilauge titriert.

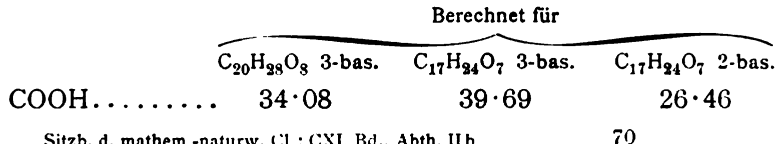
Es verbrauchten:

Präparat I: 0·1456 *g* 10·9 *cm*³ 0·1 normale KOH.
Präparat II. 0·2077 *g* 15·8 *cm*³ 0·1 normale KOH.
0·2333 *g* 17·8 *cm*³ 0·1 normale KOH.
Präparat III: 0·2149 *g* 17·2 *cm*³ 0·1 normale KOH.

In 100 Theilen:



	Gefunden			
	I	II		III
COOH.....	33·70	34·24	34·34	34·41



	Berechnet für		
	$C_{20}H_{28}O_8$ 3-bas.	$C_{17}H_{24}O_7$ 3-bas.	$C_{17}H_{24}O_7$ 2-bas.
COOH.........	34·08	39·69	26·46

Die Baryumbestimmungen im Barytsalze der Ciliansäure, sowie die Carboxylbestimmungen entscheiden demnach eindeutig zu Gunsten der Formel $C_{20}H_{28}O_8$ für die freie Ciliansäure.

Auch auf die Frage nach den Ursachen, welche es veranlasst haben mochten, dass Lassar-Cohn von diesem Körper, der sich unter allen Cholalsäurederivaten vielleicht durch die größte Krystallisationsfähigkeit und leichte Gewinnbarkeit auszeichnet, einen um etwa fünf Procent zu niedrigen Kohlenstoffgehalt gefunden und daher eine unrichtige Formel angenommen hat, kann ich auf Grund von Zahlen, die ich beim Verbrennen von Ciliansäure mit grobem Kupferoxyd in verhältnismäßig kurzer Zeit erhalten habe, Aufschluss geben.

In 100 Theilen:

C	54·31	59·38	59·77	59·30	59·74
H	6·99	7·22	7·12	6·95	7·10
Dauer in Stunden	1	2	2	2	2

Diese Zahlen stammen von den Präparaten 1 und 2 her und nähern sich, insbesondere das erste Paar, den von Lassar-Cohn mitgetheilten auffallend. Hingegen sind meine vorher angeführten Zahlen, die erst zur Ableitung der richtigen Formel geführt haben, durchwegs nach der Methode von Lippmann und Fleissner[1] und einer Verbrennungsdauer von mindestens $2^1/_2$ Stunden ermittelt worden. Diese Thatsachen zeigen, dass die zu niedrigen Kohlenstoffzahlen von Lassar-Cohn auf eine unvollständige Verbrennung zurückzuführen sind, weil dabei wahrscheinlich Producte entstehen, die der vollständigen Oxydation besonders leicht entgehen,[2] was ich hier auch als Grund dafür in Anspruch nehmen möchte, dass auch meine besten Zahlen nicht jene Übereinstimmung mit den berechneten Werten zeigen, wie man sie sonst so leicht erhält. Weiters zeigen diese Thatsachen auch, dass für die quantitative Überführung von Kohlenstoff und

---

[1] Monatshefte für Chemie, *7*, 9 bis 19.

[2] Vergl. S. Guareschi und E. Grandi: Atti R. Accad. Torino, 33; Chem. Centralblatt, *69*, II, 61.

Wasserstoff in die höchsten Oxydationsstufen wohl die große Oberfläche und feine Vertheilung und nicht so sehr das Gewicht des verwendeten Kupferoxydes von maßgebendem Einflusse sind, worauf ich anderenorts zurückkommen werde.

Ciliansäuretrimethylester.

Schon Lassar-Cohn hat ihn dargestellt, doch war sein Präparat, wie aus dem Schmelzpunkt von 119° und den Analysenzahlen deutlich hervorgeht, bestimmt verunreinigt. Zu seiner Darstellung verfuhr ich ähnlich wie Lassar-Cohn, indem ich durch Fällung der Barytsalzlösung von Ciliansäure mit überschüssigem Silbernitrat das Silbersalz darstellte und dieses nach dem Trocknen in feinstgepulvertem Zustande mit überschüssigem Jodmethyl und Äther im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade durch zwei Stunden auf etwa 70° erhitzte. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt mit Äther extrahiert und vom Jodsilber abfiltriert. Der Abdampfungsrückstand der ätherischen Lösung krystallisierte aus verdünntem Alkohol und schmolz sehr unscharf bei 119°. Nach zwei weiteren Krystallisationen war der Schmelzpunkt auf 123 bis 124° gestiegen. Leider habe ich den Körper jetzt schon für genügend rein gehalten, um ihn zu verbrennen.

In 100 Theilen:

C	61·74	61·79
H	7·81	7·80

Schon diese Zahlen übertrafen die von Lassar-Cohn für seine Formel berechneten um 1% C, weshalb ich es nicht für überflüssig halte, sie auch anzuführen.

Bei weiterem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurde dieses Präparat darin immer schwerer löslich und erreichte nach dem siebenten Umkrystallisieren den constanten Schmelzpunkt von 127 bis 127·5°. Es krystallisiert in prächtig ausgebildeten, strahlig angeordneten, seidenglänzenden Nadeln.

I. 0·1724 *g* verloren beim Trocknen nichts an Gewicht und lieferten beim Verbrennen 0·1228 *g* H_2O und 0·3961 *g* CO_2.

II. 0·2089 *g* lieferten 0·1482 *g* H_2O und 0·4792 *g* CO_2.

III. 0·1342 *g* lieferten 0·0949 *g* H_2O und 0·03081 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I	II	III
C	62·66	62·56	62·61
H	7·97	7·93	7·91

	Berechnet für		
	$C_{20}H_{25}O_8.(CH_3)_3$	$C_{17}H_{21}O_7.(CH_3)_3$	$C_{17}H_{22}O_7.(CH_3)_2$
C	62·98	62·79	61·92
H	7·82	7·91	7·66

Dieses Präparat wurde mit überschüssiger Natronlauge auf dem Wasserbade verseift und das mit Schwefelsäure ausgefällte Verseifungsproduct aus Alkohol durch Wasserzusatz umkrystallisiert. Es schmolz, wie schon für die freie Säure angegeben, bei 240 bis 242° unter Aufschäumen.

0·2445 *g* dieses Verseifungsproductes lieferten 0·1590 *g* H_2O und 0·5399 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{28}O_8$
C	60·22	60·57
H	7·27	7·12

Der Versuch, die Methylierung der Ciliansäure durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz, das man an der Pumpe mit Methylalkohol gewaschen und durch sofortiges Schütteln mit Methylalkohol in feinste Aufschwemmung gebracht hat, zu erzielen, ein Verfahren, das sonst sehr gute Resultate liefert und sehr bequem ist, hat bei der Ciliansäure nur zu sehr schlecht krystallisierenden Producten geführt, dafür aber bei den Bemühungen, sie zu reinigen, die Thatsache ergeben, dass regelmäßig neben dem Trimethylester noch andere Reactionsproducte, wahrscheinlich der Mono- und Dimethylester entstehen, die sich in Äther wesentlich schwerer lösen als der Trimethylester und der ätherischen Lösung durch Schütteln mit Sodalösung leicht entzogen werden können.

Darin liegt auch eine Erklärung für die von Lassar-Cohn beobachtete schlechte Ausbeute an Ester, denn die Hauptmenge der in Äther schwer löslichen Nebenproducte bleibt bei der Extraction ungelöst.

Demgemäß wurde aus Präparat 3, das aus dem sorgfältigst gereinigten Ausgangsmaterial hergestellt worden war, der Trimethylester nach dem schon geschilderten Verfahren durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodmethyl bei Gegenwart von Äther dargestellt, die ätherische Lösung mit Soda ausgeschüttelt und mit Wasser gewaschen. Der Rückstand dieser Lösung schmolz ohneweiters schon bei 124° und erreichte nach dreimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol den constanten Schmelzpunkt von 127 bis 127·5°.

Davon wurden gleichzeitig zwei Verbrennungen in meinem automatischen Verbrennungsofen ausgeführt. Es lieferten hiebei:

I. 0·1884 *g* 0·1362 *g* H_2O und 0·4342 *g* CO_2.
II. 0·1785 *g* 0·1287 *g* H_2O und 0·4108 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{25}O_8.(CH_3)_3$
	I	II	
C	62·85	62·77	62·98
H	8·09	8·07	7·82

Auch beim Ester konnte eine sichere Entscheidung zu Gunsten der Formel $C_{20}H_{28}O_8$ für die Ciliansäure durch die Bestimmung der Methylgruppen nach Zeisel herbeigeführt werden. Dabei lieferten:

I. 0·1214 *g* Ester 0·2017 *g* AgJ.
II. 0·3050 *g* Ester 0·5170 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{20}H_{25}O_8.(CH_3)_3$	$C_{17}H_{21}O_7.(CH_3)_3$
CH_3	10·63	10·84	10·26	11·79

VII. Phtalsäure oder Oxalsäure?

Berechtigtes Aufsehen erregte es, als Senkowski[1] im Jahre 1895 die Mittheilung veröffentlichte, dass es ihm gelungen sei, durch Oxydation von Cholalsäure in alkalischer Lösung mit Permanganat Phtalsäureanhydrid zu erhalten. Zwei Jahre darauf berichtet Bullenheim[2] in seiner Inauguraldissertation aus dem Hüfner'schen Laboratorium in Tübingen, dass er zwar keine Phtalsäure zu isolieren vermochte, wohl aber Oxalsäure, die nach dem Schmelzen mit Resorcin in alkalischer Lösung auch Fluorescenz zeigte.

Da sich hier zwei Behauptungen gegenüberstehen, erscheint es mir nicht überflüssig, mitzutheilen, dass ich genau nach den Angaben Senkowki's 25 *g* Cholalsäure mit Permanganat oxydierte und daraus Krystalle isoliert habe, welche trocken bei 182° schmolzen. Sie wurden unter Verlust durch Sublimation gereinigt und analysiert.

0·1627 *g* lieferten nach dem Trocknen bei 100° 0·0349 *g* H_2O und 0·1581 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_2O_4$	Senkowski »bestimmt«	Berechnet für $C_8H_4O_3$
C	26·50	26·66	64·42	64·86
H	2·40	2·24	3·05	2·74

Nun wurden diese Krystalle sowohl, als reine Oxalsäure, als auch reines Phtalsäureanhydrid mit Resorcin unter ganz gleichen Bedingungen und in genau gleichen Mengen zusammengeschmolzen. Nur die dritte Schmelze zeigte in alkalischer Lösung auffallende, prachtvolle Fluorescenz, während die beiden ersten nur ganz geringe Fluorescenz und in genau gleicher Art zeigten.

---

[1] Monatshefte für Chemie, Wien 1896, Bd. 17, S. 1 und Wiener Akad., mathem.-naturw. Cl., 104. Bd., Abth. II b, 9. und 10. Heft, S. 803 bis 805.

[2] Beiträge zur Kenntnis der Gallensäuren. Inaugural-Dissertation, S. 20 bis 23.

Die wässerige Lösung der analysierten Krystalle ließ auf Zusatz von Chlorcalcium einen in Essigsäure unlöslichen, in Salzsäure leicht löslichen krystallinischen Niederschlag fallen. In der concentrierten alkoholischen Lösung unserer Krystalle veranlasst eine concentrierte alkoholische Lösung von Harnstoff Ausscheidung von krystallisiertem Harnstoff-oxalat.

Die sirupöse Mutterlauge von den gewonnenen Krystallen erstarrte nach Zusatz von Ammoniak zu einem dicken Krystallbrei. Nach dem Absaugen waren sie noch etwas gefärbt und wurden ohne Rücksicht darauf verbrannt.

0·0958 *g* lieferten nach dem Trocknen bei 100° 0·0638 *g* H_2O und 0·0703 *g* C_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2O_4(NH_4)_2$
C	20·02	19·35
H	7·45	6·49

Es folgt daraus, dass Bullenheim Recht hat und dass der Versuch Senkowski's, auf seinem Wege das Vorhandensein eines cyclischen Kernes in der Cholalsäure glaubhaft machen zu wollen, vollkommen misslungen ist.

Endlich sei noch bemerkt, dass über das Vorkommen von Oxalsäure unter den Oxydationsproducten der Cholalsäure schon in der ältesten Literatur[1] berichtet wird.

---

[1] Destrem, Compt. rend., *87*, 880; Clève, Compt. rend., *91*, 1073.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CXI. BAND. IX. HEFT.

ABTHEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XXII. SITZUNG VOM 6. NOVEMBER 1902.

Chefgeolog der k. k. Geologischen Reichsanstalt Georg Geyer übersendet einen weiteren Bericht über den Fortgang der geologischen Untersuchungen beim Baue der Alpen-Tunnels.

Das c. M. Prof. Karl Exner und Dr. W. Villiger in Innsbruck übersenden eine Abhandlung, betitelt: »Über das Newton'sche Phänomen der Scintillation«. (I. Mittheilung.)

Herr S. Kantor übersendet folgende drei von ihm verfasste Abhandlungen:

I. »Über eine neue Classe gemischter Gruppen und eine Frage über die birationalen Transformationen.«
II. »Neue Grundlagen für die Theorie und Weiterentwicklung der Lie'schen Functionengruppen.«
III. »Functionengruppen in Bezug auf eine alternierende bilineare Differentialquotientenform.«

Stud. phil. Victor Weiss in Wien übersendet eine Arbeit mit dem Titel: »Eine Construction einer quadratischen Verwandtschaft zweier ebener Punktfelder aus sieben Paaren entsprechender Punkte«.

Herr Isidor Pollak in Stadlau bei Wien übersendet ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Stärke«.

Der Secretär, Hofrath V. v. Lang, legt Heft 1 von Band III_3 der »Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen« vor.

Das w. M. Hofrath Ad. Lieben überreicht eine Abhandlung von Prof. J. Herzig und F. Wenzel, betitelt: »Über Carbonsäureester der Phloroglucine III«.

Dr. Robert Clauser legt eine in dem chemisch-technologischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Wien ausgeführte Arbeit vor, betitelt: »Beitrag zur Kenntnis des Katechins«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Duparc Louis et Francis Pearce: Recherches géologiques et pétrographiques sur l'Oural du Nord dans la Rastesskaya et Kizelowskaya-Datcha (Gouvernement de Perm). Première partie. Genève, 1902.

Universität in Zürich: Akademische Publicationen, 1901 bis 1902.

Vergara y Velasco, F. J.: Nueva Geografía de Colombia, escrita por regiones naturales. Tomo I. Bogota, 1901.

XXIII. SITZUNG VOM 13. NOVEMBER 1902.

Erschienen: Monatshefte für Chemie, Bd. XXIII, Heft VIII (August 1902).

Die Direction des ungarischen Nationalmuseums in Budapest übersendet eine Einladung zu dem am 26. und 27. November l. J. abzuhaltenden Feste des hundertjährigen Bestandes dieses Institutes.

Das c. M. Prof. D. Doelter in Graz übersendet einen zweiten Bericht über seine Arbeiten am Monzoni.

Das c. M. Hofrath L. Boltzmann legt eine Abhandlung von Dr. Fritz Hasenöhrl mit dem Titel: »Über die Grundgleichungen der elektromagnetischen Lichttheorie für bewegte Körper« vor.

Das w. M. Prof. Franz Exner legt eine Abhandlung von Dr. E. v. Schweidler vor, betitelt: »Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektricität XI. Luftelektrische Beobachtungen zu Mattsee im Sommer 1902«.

Das w. M. Hofrath G. Ritter v. Escherich legt eine Abhandlung von Prof. Otto Biermann in Brünn vor, welche den Titel führt: »Über die Discriminante einer in der Theorie der doppelt periodischen Functionen auftretenden Transformationsgleichung« (III. Mittheilung).

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Alleghany Observatory: Miscellaneous scientific papers. New series, No 8 by F. L. O. Wadsworth; No 9 by Frank W. Very. 1902.

General-Commissariat, k. k. österreichisches: Bericht über die Weltausstellung in Paris 1900. Erster Band (Administrativer Bericht) mit Beilagenband I und II; zweiter Band (Einleitung zu den Fachberichten). Wien, 1902. 4°.

Universität in Basal: Akademische Publicationen 1901 und 1902.

XXIV. SITZUNG VOM 20. NOVEMBER 1902.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 111, Abth. I, Heft IV und V (April und Mai 1902).

Dr. Franz Kossmat übersendet einen Bericht über die im Sommer 1902 vorgenommenen Besichtigungen des Wocheiner-Tunnels.

Das c. M. Prof. G. Haberlandt übersendet eine im botanischen Institut der Universität Graz ausgeführte Arbeit von Hermann R. v. Guttenberg jun.: »Zur Entwicklungsgeschichte der Krystallzellen im Blatte von *Citrus*«.

Herr Johann Meissner in Budapest übersendet eine Mittheilung über einen von ihm construierten flugtechnischen Apparat.

Das w. M. Hofrath F. Steindachner überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Wissenschaftliche Ergebnisse der südarabischen Expedition in den Jahren 1898 bis 1899. Fische von Südarabien und Socotra«.

Das w. M. Prof. R. v. Wettstein überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. Franz v. Höhnel, betitelt: »Fragmente zur Mykologie I«.

Das w. M. Prof. Franz Exner legt eine Abhandlung von Dr. H. Mache vor: »Über die Schutzwirkung von Gittern gegen Gasexplosionen«.

Derselbe legt ferner eine Abhandlung von H. Steindler vor: »Über die Temperaturcoefficienten einiger Jodelemente«.

Derselbe legt weiters eine Abhandlung von H. Ehrenhaft vor: »Prüfung der Mischungsregeln für die Dielektricitätsconstante der Gemische von Hexan und Aceton«.

Dr. J. Holetschek, Adjunct der k. k. Universitäts-Sternwarte in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Über die scheinbaren Beziehungen zwischen den heliocentrischen Perihelbreiten und den Periheldistanzen der Kometen«.

Das w. M. Prof V. Uhlig überreicht eine Arbeit mit dem Titel: »Eine untermiocäne Fauna aus dem Teplitzer Braunkohlenbecken von Max Schlosser mit Bemerkungen über die Lagerungs- und Altersverhältnisse der Braunkohlengebilde im Teplitzer Becken von J. E. Hibsch«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Anderlind, Leo: Darstellung des Kaiserlichen Canals von Aragonien nebst Ausblick auf ein in Preußen herzustellendes Canalnetz. Leipzig und Breslau, 1902. 8°.

Hoernes, Hermann: Lenkbare Ballons, Rückblicke und Aussichten. Leipzig, 1902. 8°.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CXI. BAND. X. HEFT.

ABTHEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XXV. SITZUNG VOM 4. DECEMBER 1902.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 111, Abth. II b, Heft IV und V (April und Mai 1902).

Chefgeologe Georg Geyer übersendet einen Bericht über den Fortgang der geologischen Untersuchungen beim Baue des Bosruck-Tunnels.

Das c. M. Prof. R. Hoernes in Graz übersendet den Bericht über die im Auftrage der k. Akademie ausgeführte Untersuchung des Gebietes, welches bei dem Erdbeben vom 5. Juli 1902 in der Umgebung von Saloniki erschüttert wurde.

Dr. Heinrich Uzel in Königgrätz übersendet ein Dankschreiben für die ihm bewilligte Reisesubvention für entomologische Studien auf Ceylon und zwei Kisten mit gesammelten Insecten.

Prof. F. J. Obenrauch in Brünn übersendet eine Abhandlung mit dem Titel: »Platons erste ebene Curve dritter Ordnung«.

Herr Friedrich Müller in Batum übersendet eine Abhandlung mit dem Titel: »Ein Beitrag zum Gesetze der Massenanziehung«.

Privatdocent Dr. Wolfgang Pauli berichtet über einige Fortschritte seiner mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie ausgeführten Untersuchungen: »Über physikalische Zustandsänderungen organischer Colloide«.

Das w. M. Hofrath Ad. Lieben überreicht zwei Abhandlungen aus seinem Laboratorium:

I. »Über Condensation von Isobutyraldehyd mit *m*-Oxybenzaldehyd und mit *m*-Äthoxybenzaldehyd«, von Walther Subak.

II. »Condensation von Benzaldehyd mit Oxysäuren«, von Josef Mayrhofer und Karl Nemeth.

Das w. M. Hofrath Dr. Edm. v. Mojsisovics überreicht für die Mittheilungen der akademischen Erdbeben-Commission eine Abhandlung des c. M. Prof. Rud. Hoernes in Graz über das Erdbeben von Saloniki am 5. Juli 1902 und den Zusammenhang der makedonischen Beben mit den tektonischen Vorgängen in der Rhodopemasse.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Maharaja Takhtasingji Observatory in Poona: Publications, vol. I. Bombay, 1902. 4°.

Otto, Friedr. Aug.: Ein Problem der Rechenkunst. Allgemeines Verfahren zur Bildung und Auflösung von Gleichungen mit einer Unbekannten. Düsseldorf, 1902. 8°

Retzius, Gustav und Carl M. Fürst: Anthropologia Suecica. Beiträge zur Anthropologie der Schweden. Stockholm, 1902. 4°.

XXVI. SITZUNG VOM 11. DECEMBER 1902.

Erschienen: Monatshefte für Chemie, Bd. XXIII, Heft IX (November 1902).

Der Secretär Hofrath V. v. Lang verliest eine Zuschrift des hohen Curatoriums der kaiserlichen Akademie, worin mitgetheilt wird, dass Seine k. und k. Hoheit der Durchlauchtigste Herr Erzherzog-Curator zu der Verlegung der nächsten feierlichen Sitzung auf den 28. Mai 1903, und zwar um 4 Uhr nachmittags, seine Genehmigung ertheilt hat.

Prof. Friedrich Berwerth erstattet den zweiten Bericht über den Fortgang der geologischen Beobachtungen im Südflügel des Tauern-Tunnels.

Dr. Alfred Nalepa, Professor am k. k. Elisabeth-Gymnasium im V. Bezirke in Wien, übersendet eine vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben« (22. Fortsetzung).

Das w. M. Intendant Hofrath Franz Steindachner berichtet über zwei neue Fischarten aus dem Rothen Meere.

Das w. M. Prof. Dr. R. v. Wettstein überreicht eine Abhandlung von Fräulein Dr. Emma Ott, betitelt: »Anatomischer Bau der Hymenophyllaceenrhizome und dessen Verwertung zur Unterscheidung der Gattungen *Trichomanes* und *Hymenophyllum*«.

Das w. M. Hofrath Prof. J. Wiesner legt eine von Fräulein Ida Vepřek im pflanzenphysiologischen Institute ausgeführte Arbeit vor, mit dem Titel: »Zur Kenntnis des anatomischen Baues der Maserbildung an Holz und Rinde«.

Das w. M. Hofrath J. Hann überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Über die tägliche Drehung der mittleren Windrichtung und über eine Oscillation der Luftmassen von halbtägiger Periode auf Berggipfeln von 2 bis 4 *km* Seehöhe«.

Das w. M. Hofrath F. Mertens überreicht eine Abhandlung von Dr. R. Daublebsky v. Sterneck in Wien mit dem Titel: »Ein Analogon zur additiven Zahlentheorie«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Fokker, A. P. Dr.: Versuch einer neuen Bakterienlehre. Untersuchungen aus dem hygienischen Institut in Groningen. Haag, 1902. 8°.

XXVII. SITZUNG VOM 18. DECEMBER 1902.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 111, Abth. III. Heft I bis VI (Jänner bis Juni 1902).

Das c. M. Prof. Dr. C. Doelter übersendet eine Arbeit: »Der Monzoni und seine Gesteine«, I. Theil.

Das w. M. Hofrath Zd. H. Skraup in Graz übersendet zwei Mittheilungen zur Aufnahme in die Sitzungsberichte:

I. »Über die Einwirkung von Brom auf die isomeren Cinchoninbasen«, von Dr. R. Zwerger. Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

II. »Über das Ononin«, von Prof. Dr. Franz v. Hemmelmayr. Aus dem Laboratorium der Landes-Oberrealschule in Graz.

Dr. Ernst Schorr in Montpreis übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Licht überall ist des Lebens Räthsel«.

Herr Georg Wollner in Wien übermittelt ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Lenkbares Luftschiff«.

Das w. M. Hofrath Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: »Über die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Methyläthylakroleïn«, von Arthur v. Lenz.

Das c. M. Hofrath Ludwig Boltzmann legt eine Abhandlung vor: »Über die Form der Lagrange'schen Gleichungen für nicht holonome generalisierte Coordinaten«.

Dr. O. Abel in Wien überreicht eine Abhandlung mit dem Titel: »Zwei neue Menschenaffen aus den Leithakalkbildungen des Wiener Beckens«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Némethy, Emil: Die endgiltige Lösung des Flugproblems. Leipzig, 1903. Groß-8°.

Schorn, J.: Die Erdbeben von Tirol und Vorarlberg. Innsbruck, 1902. 8°.

Über die Einwirkung von Brom auf die isomeren Cinchoninbasen

von

Dr. **R. Zwerger.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. December 1902.)

Durch die von Skraup[1] durchgeführte Untersuchung über »Isomerien in der Cinchoningruppe« ist die Zahl der durch Isomerisierung entstehenden Basen der Cinchoninreihe zunächst auf sieben reduciert worden; später wurden durch die Untersuchung[2] Langer's noch drei weitere gestrichen, so dass schließlich mit Sicherheit nur vier übrig bleiben, nämlich das Cinchonin als solches, das Allocinchonin, das *α*- und β-*i*-Cinchonin.

Nachdem das Cinchonin schon ausreichend untersucht vorlag, sind in jüngster Zeit namentlich die isomeren Basen zum Gegenstande eingehenderen Studiums gemacht worden.[3]

Hiebei hat sich nun zwischen Cinchonin und Allocinchonin einerseits, zwischen *α*- und β-*i*-Cinchonin anderseits eine gewisse engere Zusammengehörigkeit ergeben, auf welche schon gelegentlich hingewiesen worden ist. Letztere beiden Basen zeigen z. B. gegen Reagentien, die gewöhnlich zum Nachweise von Hydroxylgruppen benützt werden, ein durchaus negatives Verhalten, während Cinchonin und Allocinchonin glatt jene

---

[1] Monatshefte für Chemie, *20* (1899), 571.

[2] Monatshefte für Chemie, *22* (1901), 157.

[3] Z. B. *α*- und β-*i*-Cinchonin: Monatshefte für Chemie, *21* (1900), 512 und 535; *22* (1901), 1083 und 1097; Allocinchonin: Monatshefte für Chemie. *22* (1901), 191; *23* (1902), 443 und 455.

charakteristischen Derivate bilden, die auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe schließen lassen.

Nach der heutzutage angenommenen Cinchoninformel, wie sie vor etwa zwei Jahren in einer zusammenfassenderen Publication von Königs[1] gebraucht wurde, sind im Cinchonin, wie aus früheren Arbeiten dieses Forschers[2] und auch Skraup's[3] und Hesse's[4] hervorgeht, eine Hydroxylgruppe und, wie Skraup[5] seinerzeit nachwies, eine Vinylgruppe als sichergestellt zu betrachten.

Von den isomeren Basen ist für das Allocinchonin von Hlavnička[6] und v. Pecsics[7] der Beweis für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in unzweideutiger Weise erbracht worden und ist in ihm auch eine ungesättigte Gruppe wie im Cinchonin anzunehmen.

Denn Hlavnička[8] hat durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure eine Hydrojodverbindung erhalten, und bei der Oxydation entsteht, wie Skraup und ich jüngst[9] berichteten, ein dem Merochinen isomeres Allomerochinen.

Anders verlief die Untersuchung der sogenannten Isobasen. Sie theilen unter einander in vielen Stücken Ähnlichkeit, beide aber gegen Cinchonin und Allocinchonin eine auffällige Verschiedenheit. So gelang bei α- und β-*i*-Cinchonin[10] der Nachweis einer Hydroxylgruppe trotz wechselnder Versuchsbedingungen in keiner Weise.

Das Vorhandensein einer ungesättigten Gruppe in den beiden Isobasen ist durch die Additionsfähigkeit von Halogenwasserstoffsäuren allerdings wahrscheinlich. Es hat sich aber gezeigt, dass die Geschwindigkeit, mit der dieselbe erfolgt, außerordentlich viel geringer ist als bei Cinchonin, und in

---

1 Journal für prakt. Chemie. N. F., *61* (1900), 1.
2 Berl. Ber., *13* (1880), I, 286.
3 Monatshefte für Chemie, *16* (1895), 163.
4 Ann., *205*, 321.
5 Monatshefte für Chemie, *16* (1895), 159.
6 Monatshefte für Chemie, *22* (1901), 191.
7 Monatshefte für Chemie, *23* (1902), 443.
8 Monatshefte für Chemie, *22* (1901), 198.
9 Monatshefte für Chemie, *23* (1902), 455.
10 Monatshefte für Chemie, *21* (1900), 535.

dieser Hinsicht ist auch die Art des Halogens von Einfluss. Während Jodwasserstoff in allen Fällen am leichtesten addiert wird, ist Chlorwasserstoff am schwierigsten anzulagern; und für die entstehende Verbindung ist es auch sonst vom Einflusse, welche Halogenwasserstoffsäure addiert wird. So liefern Cinchonin, α- und β-*i*-Cinchonin, sowie endlich Allocinchonin ein und dieselbe Hydrojodbase, während z. B. Hydrochlor-α-*i*-Cinchonin sicher verschieden ist von der aus Cinchonin analog entstehenden Verbindung. Die directe Addition von Halogenen ist bisher nur beim Cinchonin versucht worden, nicht aber bei den in Rede stehenden isomeren Basen.

Vorliegende Arbeit befasst sich mit der Einwirkung des Broms auf α-, β-*i*-Cinchonin und Allocinchonin. Zunächst hatte ich nur im Sinne, das α- und β-*i*-Cinchonin, welche bei Abbaureactionen widerstandsfähiger wie das Cinchonin sind, durch die Einwirkung von Brom etwa gefügiger zu machen. Als dies misslang, unterwarf ich auch Allocinchonin derselben Reaction. Und in dieser Hinsicht verhielt sich auch die Base anders als ihre Muttersubstanz; denn es gelang auch hier nicht, eine dem Cinchonindibromid analoge Verbindung darzustellen.

Wie im experimentellen Theile gezeigt wird, entstehen bei α- und β-*i*-Cinchonin bei der Einwirkung von Brom auf die freien Basen verschiedene Reactionsproducte, je nach dem Lösungsmittel, in welchem die Substanzen vertheilt werden. So entsteht bei Anwendung von Kohlenstofftetrachlorid je ein Perbromid; nimmt man aber nach Königs Alkohol-Chloroformmischung als Lösungmittel, so resultieren die bromwasserstoffsauren Salze der ursprünglich angewendeten Basen; in keinen der beiden Fälle wird jedoch bei den beiden Isobasen Halogen an die vermuthlich auch hier vorhandene Vinylgruppe angelagert.

Beim Allocinchonin entsteht gleichfalls wie bei den Isobasen in Tetrachlorkohlenstofflösung nur ein Perbromid. In Alkohol-Chloroformmischung entsteht jedoch Trihydrobromcinchonin, das mit jenem identisch ist, welches direct aus Cinchonin mit Bromwasserstoffsäure erhalten werden kann.

Für diese etwas auffallenden Erscheinungen bei den Isobasen und Allocinchonin mag in Analogie mit ihrem Verhalten

zu den Halogenwasserstoffsäuren in folgendem eine theilweise Erklärung gegeben werden.

Für Cinchonin, bei welchem in Alkohol-Chloroformmischung mit Brom das zweifach bromwasserstoffsaure Salz des Cinchonindibromides entsteht, kann folgendes Reactionsschema zugrunde gelegt werden:

$$\text{I. } C_{19}H_{22}N_2O + Br_2 = C_{19}H_{22}Br_2N_2O.$$
$$\text{II. } C_2H_5OH + Br_2 = C_2H_4O + 2HBr.$$
$$\text{III. } C_{19}H_{22}Br_2N_2O + 2HBr = C_{19}H_{22}Br_2N_2O(HBr)_2.$$

In erster Phase entsteht also vermuthlich die gebromte Base, und erst dann wirkt das überschüssige Brom auf den als Lösungsmittel verwendeten Alkohol. Die hiebei sich bildende Bromwasserstoffsäure tritt dann an die Bibrombase und bildet das saure Salz derselben.

Damit stehen auch die thermischen Effecte in Übereinstimmung, welche sich für die obigen Reactionsgleichungen I und II berechnen, sofern man nämlich annimmt, dass die im Cinchonin vorhandene äthylenartige Bindung bei der Addition von Brom eine der Anlagerung von Brom an Äthylen vergleichbare Wärmetönung hervorruft. Es ist übrigens derselbe Analogieschluss auch von Skraup für die Anlagerung von Halogenwasserstoffsäuren an das Cinchonin gemacht worden.[1] Es berechnen sich nämlich nach Berthelot Thermochimie nachfolgende Wärmetönungen, wobei für alle Verbindungen der Gaszustand angenommen ist:

$$a)\ C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2 + 27\cdot2 \text{ Cal.}$$
$$b)\ C_2H_6O + Br_2 = C_2H_4O + 2HBr + 15\cdot9 \text{ Cal.}$$

Beim Cinchonin stimmt also der Reactionsverlauf, wie er sich aus den thermochemischen Daten ableiten lässt, mit dem thatsächlichen Ergebnisse überein.

Bei den beiden Isobasen, wo nur die bromwasserstoffsauren Salze derselben erhalten werden, muss man nun annehmen, dass die Anlagerung von Halogen an die Vinylgruppe erheblich schwieriger erfolgt als beim Cinchonin, und man hat in der

[1] Monatshefte für Chemie, *20* (1899), 592.



Einwirkung des Broms auf den Alkohol in gewisser Beziehung ein Maß für diese Reactionsfähigkeit. Nach dem vorher gegebenen Reactionsschema verläuft demnach bei Cinchonin die Reaction I leichter als die Reaction II; bei den isomeren Basen ist das Verhältnis gerade umgekehrt.

Was das Allocinchonin anlangt, so gilt zunächst auch für dieses, was eben für die beiden Isocinchonine dargelegt wurde, nämlich auch hier muss die Oxydation des Alkohols durch das Brom leichter erfolgen als die Addition des Halogens an die Base. Jedoch geht hier die Reaction in einem anderen Sinne noch weiter. Da nämlich schließlich Trihydrobromcinchonin erhalten wird, so muss man natürlich annehmen, dass die entstehende Bromwasserstoffsäure beim Allocinchonin nicht allein salzbildend wie bei den Isocinchoninen wirkt, sondern auch additionell in das Molecül — in statu nascendi vermuthlich umso leichter — aufgenommen wird. Dieser letztere Umstand steht jedenfalls mit der Additionsgeschwindigkeit der Halogenwasserstoffsäuren an die Basen selbst in Zusammenhang. Messende Versuche in dieser Beziehung sind bisher nur beim Cinchonin und *α-i*-Cinchonin und theilweise beim *β-i*-Cinchonin durchgeführt worden, während bei Allocinchonin nur ein Versuch mit Jodwasserstoffsäure vorliegt. Immerhin aber lässt sich das Folgende für die in Rede stehende Frage ableiten. *α*- und *β-i*-Cinchonin addieren Halogenwasserstoffsäuren bei gewöhnlicher Temperatur ungemein langsam. Es ist demnach erklärlich, dass die Reaction bei der Bildung der bromwasserstoffsauren Salze bereits stehen bleibt und die Addition der Bromwasserstoffsäure ins Molecül hier nicht mehr erfolgt.

Viel rascher als die beiden Isobasen addiert nun das Cinchonin selbst Halogenwasserstoff. Nach den sonstigen zahlreichen Analogien zwischen Cinchonin und Allocinchonin wird man nun wohl auch für diese letztere Base eine leichtere Additionsfähigkeit supponieren dürfen als bei den Isocinchoninen; damit würde sich aber dann auch das Entstehen des Trihydrobromcinchonins aus Allocinchonin erklären lassen.

Anschließend habe ich auch noch den Brechungsindex äquimolecularer Lösungen der sauren Chlorhydrate der vier in

Rede stehenden Basen bestimmt. Es hat sich hiebei gezeigt, dass bei allen fast dieselben Werte für den Brechungsindex erhalten wurden. Während also von Miller und Rhode für Cinchonin und Cinchotin infolge Verschiedenheit des Brechungsvermögens auch eine Verschiedenheit in der Constitution beider Verbindungen erschlossen werden konnte, geht aus dem von mir gemachten Vergleiche hervor, dass zwischen den von mir untersuchten vier Basen eine wesentliche constitutive Verschiedenheit sich hieraus nicht ableiten lasse.

Experimenteller Theil.

α-*i*-Cinchonin und Brom.

10 *g* Base wurden, wie Comstock und Königs[1] angeben, mit 80 *g* Sprit und 160 *g* Chloroform gelöst und allmählich mit einer Lösung von 3·5 cm^3 Brom in 40 *g* Chloroform unter Kühlung vermischt, wobei sich allmählich eine harzartige Masse abschied, die beim gelinden Erwärmen wieder in Lösung gieng. Nähere Angaben über die Zeit und Temperatur der Einwirkung sind von den genannten Forschern nicht gemacht. Ich ließ dann über Nacht stehen, ohne dass hiebei eine Veränderung der Flüssigkeit zu bemerken war. Nach theilweisem Abdestillieren des Chloroforms und Alkohols erhielt ich eine Krystallisation (11 *g*).

Ein Theil wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die erhaltenen Krystalle stellen große, derbe, farblose Prismen dar. Sie sind leicht löslich in Wasser, ebenso in heißem Weingeist, schwieriger in kaltem. Bei 195° sintert das Salz und zersetzt sich bei 200 bis 201° unter Aufschäumen.

Ein Theil des Salzes, in Wasser gelöst und mit Jodkaliumlösung vermischt, schied Krystalle von der Form des α-*i*-Cinchonindijodhydrates ab.

Außerdem wurde aus einem Theile des bromwasserstoffsauren Salzes durch Ammoniak eine Base abgeschieden, die aus Äther krystallisierte. Ihr Schmelzpunkt lag bei 127°. Mit

---

[1] Berl. Ber., *17* (1884), II, 1995.

Kalk geglüht, ließ sich in ihr keine Halogenreaction mit Silbernitrat erhalten.

Daraus geht hervor, dass *α-i*-Cinchonin unter den Bedingungen, bei welchen Comstock und Königs an das Cinchonin Brom anlagern konnten, mit diesem Halogen nicht reagiert, sondern dass es nur durch secundäre Reactionen, die durch die Einwirkung von Brom auf den als Lösungsmittel verwendeten Alkohol ausgelöst werden, in sein bromwasserstoffsaures Salz übergeht.

Es war deswegen interessant, *α-i*-Cinchonin mit Brom unter Bedingungen zusammenzubringen, wobei jedwede secundäre Reaction als ausgeschlossen zu betrachten war. Hiezu eignet sich Tetrachlorkohlenstoff.

5 *g* *α-i*-Cinchonin wurde in 50 *g* Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 0·9 cm^3 Brom, in 10 *g* desselben Lösungsmittels vertheilt, unter Kühlung allmählich vermischt. Anfangs fällt ein braunes Harz aus, das sich beim kräftigen Schütteln in ein gelbes Pulver verwandelt. Dasselbe zeigt unter dem Mikroskop undeutlich krystallinische Formen. Es riecht deutlich nach Brom und gibt, in verdünntem Alkohol kalt suspendiert, mit Jodkalistärkekleister sofort Blaufärbung. Es wurde auch eine Brombestimmung des direct erhaltenen Pulvers ausgeführt. Sie ergab Zahlen, die niedriger als für zwei Atome Brom liegen.

0·1601 *g* Substanz, die im Vacuum nur 0·0005 *g* an Gewicht verloren hatte, gab, mit Silbernitrat erwärmt, 0·1094 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.Br_2$	Gefunden
Br_2	35·21	29·08

Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wurden farblose Krystalle erhalten, die ganz jenen gleichen, welche bei derersterwähnten Einwirkung von Brom auf *α-i*-Cinchonin in alkoholchloroformischer Lösung erhalten worden war. Ebenso war der Schmelzpunkt nur etwa 1° tiefer; diese schmolzen nämlich bei 199 bis 200°, während jene 200 bis 201° als Zersetzungspunkt zeigten. Zum Überflusse wurde auch noch durch

Ammoniak und Äther die Base isoliert, die sich als unverändertes *α-i*-Cinchonin durch Schmelzpunkt (125 bis 126°) und saures Jodhydrat identificieren ließ.

Diese überaus große Zersetzlichkeit, schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol, wie auch die directe Bläuung des Jodkaliumstärkekleisters zeigen, dass Brom und *α-i*-Cinchonin nur in sehr lockerer Beziehung aneinander gebunden sind. Es scheint deshalb wahrscheinlicher, das Reactionsproduct als Perbromid, denn als addiertes Bromproduct anzusprechen, umsomehr als der ganze Charakter desselben sehr an die Verhältnisse erinnert, die Skraup und Vortmann[1] seinerzeit beim Phenanthrolin beschrieben haben.

β-*i*-Cinchonin und Brom.

Die beiden Körper wurden genau so, wie soeben für *α-i*-Cinchonin beschrieben, in Tetrachlorkohlenstofflösung aufeinander einwirken gelassen. Die äußeren Erscheinungen verliefen hier ganz ähnlich. Als Reactionsproduct wurde auch hier ein hellgelbes Pulver erhalten, das unter dem Mikroskope neben meist undeutlichen Formen einzelne kurze Prismen zu erkennen gab. Mit Jodkalistärkelösung trat auch hier starke Blaufärbung ein. Es wurde auch hier eine Brombestimmung des direct erhaltenen Productes ausgeführt.

0·2552 *g* exsiccatortrockene Substanz gab 0·1976 *g* AgBr.

In 100 Theilen.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.Br_2$	Gefunden
Br_2	35·21	32·95

Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt man farblose Krystalle, die unter dem Mikroskope schlanke Prismen darstellten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 217 bis 218°.

0·2408 *g* Substanz verloren, bei 110° getrocknet, 0·0094 *g* an Gewicht.
0·2314 *g* Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0·1928 *g* AgBr.

[1] Monatshefte für Chemie, *3* (1882), 570.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HBr)_2+H_2O$	Gefunden
H_2O......	3·79	3·90

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.(HBr)_2$	Gefunden
2HBr.....	35·05	35·46

Mit Ammoniak und Äther aus dem Salz die Base isoliert, schmolz glatt bei 124 bis 125° und zeigte nach dem Glühen mit Kalk keine Halogenreaction. Mit Salzsäure neutralisiert, gab die Base ein schwer lösliches Chlorhydrat, das in den charakteristischen langen Nadeln des β-*i*-Cinchoninchlorhydrates krystallisierte.

Durch die qualitative Reaction mit Jodkalistärkelösung und die leichte Zersetzlichkeit mit Alkohol ist man auch hier anzunehmen genöthigt, dass das entstandene Reactionsproduct ein Perbromid darstellt, das schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol in das bromwasserstoffsaure Salz umgewandelt wird.

Allocinchonin und Brom.

5 *g* Base wurden in 80 *g* Chloroform und 40 *g* Sprit gelöst und allmählich mit einer Lösung von 5 *g* Brom in 20 cm^3 Chloroform vermischt. Auf Zusatz der Bromlösung fiel ein Niederschlag aus, der aber beim Umschwenken sofort verschwand. Nach dem Stehen über Nacht wurde abdestilliert und ein krystallinischer Salzrückstand I erhalten.

Ein Theil des Salzrückstandes wurde genau so, wie dies für Cinchonin von Königs und Comstock beschrieben wurde, in der nöthigen Menge heißen Wassers gelöst und mit demselben Volum concentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt. Nach mehrtägigem Stehen krystallisiert ein Salz in großen farblosen Prismen.

0·1714 *g*, bei 105° getrocknet, gaben, mit Kalk geglüht, 0·1877 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HBr)_3$	Gefunden
3 Br......	44·65	45·64

Die Base, aus dem Salze abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz bei 185°.

0·1590 *g* Substanz, bei 105° getrocknet, gaben, mit Kalk geglüht, 0·0844 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{23}N_2OBr$	Gefunden
Br	21·31	22·6

Daraus geht hervor, dass unter diesen Umständen aus Allocinchonin Hydrobromcinchonin erhalten wird.

Da diesmal beim Umkrystallisieren Bromwasserstoffsäure zugesetzt worden war und das Auskrystallisieren des Salzes mehrtägiges Stehen beanspruchte, war damit nicht erwiesen, ob schon direct bei der Einwirkung des Broms auf das Allocinchonin die Bildung von Trihydrobromcinchonin erfolgt war oder erst secundär unter dem Einflusse der zugefügten Bromwasserstoffsäure.

Es wurde deswegen bei einem zweiten Versuche der genau so, wie vorher beschrieben, erhaltene Salzrückstand I statt aus Wasser und Bromwasserstoffsäure, aus Alkohol umkrystallisiert.

Der Körper ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Wasser. Unter dem Mikroskop stellte er sechsseitige Platten dar. Er schmilzt bei 242 bis 243°.

0·1147 *g*, bei 108° getrocknet, gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·1246 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HBr)_3$	Gefunden
3 Br	44·67	46·23

Es liegt demnach Trihydrobromcinchonin vor.

In der Kälte nach Vollhard titriert, spaltet die Substanz glatt die zwei Atome Brom ab, die in Form von bromwasserstoffsaurem Salz vorliegen.

0·5703 *g* bei 108° getrocknet, brauchen, nach Vollhard titriert, 20·9 cm^3 $^1/_{10}$ normale Ag-Lösung.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{23}N_2OBr(HBr)_2$	Gefunden
2 Br	29·78	29·30

Aus einem Theil des Salzes wurde mit Ammoniak die Base abgeschieden, die erst ölig ausfiel, aber bald in krystallinische Structur übergieng. Aus 50% Alkohol umkrystallisiert, erhielt man Nadeln vom Schmelzpunkt 184 bis 185°, die mit Hydrobromcinchonin identisch sind.

Daraus geht hervor, dass bei der Einwirkung von Brom auf Allocinchonin in Alkoholchloroformmischung sich direct Trihydrobromcinchonin bildet.

Bei einem anderen Versuch, wo Allocinchonin in feinst gepulvertem Zustande in Tetrachlorkohlenstoff vertheilt, mit Brom unter öfterem Umschütteln stehen gelassen wurde, war nur die Bildung eines Perbromides zu constatieren. Es waren orangegelbe Prismen erhalten worden, die deutlich nach Brom riechen und Jodkalipapier intensiv bläuen. Schon beim Kochen mit Wasser entweicht alles Brom, indem die Flüssigkeit unter Entfärbung ein weißes, etwas schmieriges Pulver abschied, das nur noch eine Spur von Bromreaction zeigte und im wesentlichen Allocinchonin darstellen dürfte.

Cinchonin und Brom.

Um die Reactionsbedingungen auch hier im Vergleiche mit den übrigen Basen besser verfolgen zu können, habe ich, den Angaben von Königs und Comstock entsprechend, Brom auf Cinchonin in Alkohol-Chloroformmischung einwirken lassen und die Eigenschaften der entstandenen Verbindung in guter Übereinstimmung mit jenen gefunden.

Was die Analyse des sauren bromwasserstoffsauren Cinchonindibromids anlangt, möchte ich bemerken, dass die Halogenbestimmung bei der Einwirkung von concentrierter

Salpetersäure auf die Substanz bei Wasserbadtemperatur im offenen Gefäße trotz mehrstündiger Einwirkung zu niedrige Zahlen gab. Erst Glühen mit Kalk führte zu stimmenden Zahlen.

I. 0·2150 *g*, im Vacuum getrocknet, gaben nach Behandeln mit Salpetersäure 0·2200 *g* AgBr.

II. 0·1940 *g* Substanz, im Vacuum getrocknet, gaben nach Glühen mit Kalk 0·2338 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2OBr_2(HBr)_2$	Gefunden I	Gefunden II
4 Br	51·96	43·55	51·29

Die zwei salzartig gebundenen Bromatome lassen sich auch glatt nach Vollhard titrieren.

0·4281 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, brauchen 14·05 cm^3 $^1/_{10}$ normale Ag-Lösung.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2OBr_2(HBr)_2$	Gefunden
2 Br	25·96	26·24

Refractometrischer Vergleich der wässerigen Lösungen der sauren Chlorhydrate der vier isomeren Cinchoninbasen.

Es wurde je 1·5 *g* Base mit Hilfe der für das saure Chlorhydrat berechneten Menge titrierter Salzsäure gelöst und genau auf 10 cm^3 gebracht. Von diesen Lösungen wurde der Brechungsindex im Pulfrich'schen Refractometer bestimmt und für Natriumlicht bei 27° Zimmertemperatur folgende Zahlen erhalten.

	Abgelesener Winkel	n_D
Cinchonin	58° 43′	1·3782
Allocinchonin	58° 40′	1·3785
α-*i*-Cinchonin	58° 48·5′	1·3777
β-*i*-Cinchonin	54° 48′	1·3777

Nach den von Miller und Rhode für Cinchonin und Cinchotinsalzlösungen durchgeführten Bestimmungen schwankt bei äquimolecularen Lösungen beider Basen bei den Brechungsexponenten schon die dritte Decimalstelle um etwa drei Einheiten. Bei den von mir untersuchten Basen ist der größte Unterschied fünf Einheiten der vierten Decimalstelle, so dass sich also daraus ergibt, dass aus der Bestimmung der Molecularrefraction auf Unterschiede in der Constitution der vier Basen nicht geschlossen werden kann.

Condensation von Benzaldehyd mit Oxysäuren

von

Josef Mayrhofer und **Karl Nemeth.**

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. Ad. Lieben in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. December 1902.)

Nachdem Perkin Phenylisocrotonsäure: $C_6H_5CH:CH.CH_2COOH$ aus Benzaldehyd und Bernsteinsäure,[1] Knövenagl Phenylacrylsäure: $C_6H_5CH:CHCOOH$ aus Benzaldehyd und Malonsäure[2] erhalten, war es von Interesse, zu untersuchen, ob nicht Oxysäuren ähnliche Condensationsproducte lieferten, und so unternahmen wir über Aufforderung des Herrn Dr. C. Pomeranz die Untersuchung, in welcher Weise Oxysäuren mit Aldehyden, hier speciell Benzaldehyd, reagieren könnten. Die Condensation wurde ohne Condensationsmittel, sowie mit verschiedenen Basen: mit alkoholischem Ammoniak, Anilin, Chinolin, Hydrochinolin, Pyridin, Piperidin und bei den verschiedensten Temperaturen versucht. Die Ausbeute war in allen Fällen sehr gering, was wohl auf nachtheilige Wirkung des Hydroxyls der Oxysäure — ein analoger Versuch mit Bernsteinsäure, der durchgeführt wurde, um die Ursache der kargen Ausbeute zu bestimmen, lieferte 95% Phenylisocrotonsäure — und auf die leichte Veränderlichkeit der Oxysäuren bei höheren Temperaturen zurückzuführen sein dürfte.

Als die entsprechendste Methode erwies sich ein zwanzigstündiges Erhitzen zehntelmolecularer Mengen mit 5 *g* Pyridin (oder Piperidin) bei 140 bis 160°, wobei die Ausbeute etwas

---

[1] Journ. chem. Soc., 1877, *1*, 395.

[2] Ber., *31*, 2585.

vermehrt werden kann, wenn man circa alle 4 Stunden einige Tropfen der Base nachgießt.

Condensation von Äpfelsäure mit Benzaldehyd.

Das Gemenge von Säure, Aldehyd und Piperidin wurde durch 20 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt, die entstandene harzige Masse wiederholt mit heißem Wasser ausgezogen, der wässerige Extract mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, das ausgefallene Product mit Äther ausgezogen (da es in Wasser etwas löslich ist), der Äther abgedampft. Es hinterblieb eine schwach gelbe, strahlig-krystallinische Masse, die, aus heißem Wasser umkrystallisiert, schöne weiße Blättchen bildete vom Schmelzpunkte 116°.

Die Elementaranalyse ergab:

a) Für 0·0939 *g* Substanz 0·0452 *g* H_2O, 0·2332 *g* CO_2;
b) für 0·159 *g* Substanz 0·079 *g* H_2O, 0·394 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$
	a	*b*	
H........	5·34	5·52	5·62
C........	67·72	67·57	67·42

Die Moleculargewichtsbestimmung nach Beckmann's Siedemethode ergab Benzol (19·5705 *g*) als Lösungsmittel:

Für 0·023 *g* Substanz eine Erhöhung von 0·02°,
» 0·05775 *g* » » » » 0·05°,
» 0·0785 *g* » » » » 0·07°,

entsprechend einem Moleculargewichte von 156·9, respective 157·6 und 153; nach der kryoskopischen Methode, Eisessig als Lösungsmittel, ergaben:

Für 0·042 *g* Substanz eine Temperaturerniedrigung von 0·045°,
für 0·043 *g* Substanz eine Erniedrigung von 0·048°,

dem Moleculargewichte 178·8 und 173·7 entsprechend. Für $C_{10}H_{10}O_3$ ist das Molekelgewicht 178. Um den Körper als Säure zu charakterisieren, wurde ein Kalksalz dargestellt, und es ergaben 0·197 *g* wasserfreies Salz 0·028 *g* CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_9O_3)_2Ca$
Ca.........	10·1	10·15

Da eine Acetylierung zu keinem Ergebnisse führte, wurde die Säure zur Bestimmung, ob etwa das dritte Sauerstoffatom in Ketonbindung vorhanden sei, in verdünnter Natronlauge gelöst und mit der eineinhalbfachen Menge Hydroxylaminchlorhydrat versetzt. Nach halbtägigem Stehen wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, ausgeäthert und das Product aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt 129°.

0·2 *g* Substanz lieferten 12·6 *cm*³ N bei 17° und 756 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3N$
N	7·3	7·25

Dieses Resultat stimmt mit dem Synoxim der β-Benzoylpropionsäure[1] überein. Zur weiteren Charakterisierung wurde das Synoxim durch 2 Tage mit concentrierter Schwefelsäure überschichtet stehen gelassen, sodann unter Eiskühlung verdünnt, wobei das Antioxim ausfiel, welches auch entsteht, wenn das Synoxim im Vacuum über Schwefelsäure aufbewahrt wird. Schmelzpunkt 96°.

Umkrystallisieren aus heißem Wasser führt wieder zum Synoxim:

$$C_6H_5.C(NOH).CH_2.CH_2.COOH.$$

Mit Acetylchlorid in absolutem Äther behandelt, geben beide Oxime das Acetat: $C_6H_5C(NO.COCH_3).C_2H_4.COOH$ vom Schmelzpunkte 99°.

Reduction der Säure mit Natriumamalgam bei Wasserbadtemperatur liefert das Phenylbutyrolacton

[1] Dollfus, Ber., *25*, 1932.

$$C_6H_5CO.CH_2.CH_2.COOH + H_2$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH_2.CH_2 \\ \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ \quad\quad O \text{———} CO \end{array} + H_2O,$$

Schmelzpunkt 37°, Siedepunkt 207°.

Dasselbe Product, nämlich β-Benzoylpropionsäure, entstand auch bei der Condensation von Fumarsäure mit Benzaldehyd:

$$C_6H_5CHO + \begin{array}{c} CH.COOH \\ \| \\ CH.COOH \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5COCH_2 \\ | \\ CH_2COOH \end{array} + CO_2$$

etwa so, dass zunächst entsteht:

$$C_6H_5.CHOH.CH:CH.COOH + CO_2,$$

daraus $+ H_2O$

$$C_6H_5CHOH.CHOH.CH_2.COOH,$$

daraus

$$C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.COOH + H_2O.$$

Darauf gestützt könnte man annehmen, dass auch bei der Reaction mit Äpfelsäure erst durch die hohe Temperatur Fumarsäure entstanden sei, die dann durch Condensation mit Benzaldehyd in vorstehender Weise Benzoylpropionsäure geliefert hätte.

Man kann sich übrigens die Condensation von Äpfelsäure mit Benzaldehyd, ohne Bildung von Fumarsäure anzunehmen, auch so denken:

$$C_6H_5CHO + \begin{array}{c} CH_2COOH \\ | \\ CHOH.COOH \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5CHOH.CH.COOH \\ | \\ CHOH.COOH, \end{array}$$

$$\begin{array}{c} C_6H_5CHOH.CH.COOH \\ | \\ CHOH.COOH \end{array} - CO_2 - H_2O =$$

$$= C_6H_5.CH:CH.CHOH.COOH,$$

$$C_6H_5CH:CH.CHOH.COOH = C_6H_5CO.CH_2.CH_2.COOH.$$

Dass die durch die letzte Gleichung ausgedrückte Umlagerung thatsächlich erfolgt, hat bekanntlich Fittig[1] nachgewiesen.

Welcher von diesen beiden Vorgängen wirklich statthat, lässt sich vorläufig nicht entscheiden.

Condensation von Citronensäure mit Benzaldehyd.

Die Condensationsbedingungen waren dieselben wie vorhin, jedoch durfte man die Temperatur 140° nicht überschreiten, da sonst bald Verkohlung eintrat. Die Ausbeute war erheblich geringer und wurde kein einheitliches Product erhalten. Da die einzelnen Producte verschiedene Löslichkeit in heißem Wasser zeigten, so wurde dies zur Trennung benützt und drei Körper mit den Schmelzpunkten 135°, 143 bis 144° und 175° abgeschieden. Nur der bei 143 bis 144° schmelzende, in etwas erheblicher Menge erhalten, ist vorläufig untersucht worden. Die Elementaranalyse desselben ergab für 0·0842 *g* Substanz 0·0385 *g* H_2O und 0·1929 *g* CO_2, für 0·183 *g* Substanz 0·0805 *g* H_2O und 0·4215 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{18}O_8$
	a	*b*	
H	5·08	4·89	4·66
C	62·47	62·34	62·17

Zur Darstellung eines Silbersalzes wurde die Säure in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammon verjagt und in der neutralen Lösung mit Silbernitrat versetzt; das Silbersalz fiel als voluminöser Niederschlag aus.

0·1766 *g* des Salzes ergaben nach dem Glühen 0·0811 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{15}O_8Ag_3$
Ag	45·92	45·83

[1] Ber., *28*, 1724; Ann., *299*, 1.

Zur Gewinnung des Esters wurde die Säure in Alkohol gelöst, die Lösung fast bis zur Sättigung mit trockenem Chlorwasserstoffgas behandelt und sodann 8 Stunden am Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Sodalösung neutralisiert und rasch ausgeäthert. Es resultierte ein dickes braunes Öl, das glatt bei 195° unter einem Drucke von 12 *mm* siedete.

Die Elementaranalyse ergab für:

0·089 *g* des Esters 0·05 *g* H_2O und 0·1492 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{30}O_8$
H	6·25	6·38
C	66	66·38

Dieser Ester, im Bombenrohr durch 6 Stunden mit Essigsäureanhydrid auf 160° erhitzt, ergab einen krystallinen Körper vom Schmelzpunkt 104°, der bei der Verbrennung gab:

0·103 *g* Substanz 0·0713 *g* H_2O, 0·2452 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{31}O_{10}$
H	6·09	6·137
C	64·93	64·98

Es sind also zwei Wasserstoffe durch zwei Acetylgruppen ersetzt worden.

Bei der Abspaltung der Carboxylgruppen durch Destillation mit Kalkhydrat entstand ein intensiv aromatisch riechender, an Acetophenon erinnernder Körper, der jedoch wegen der geringen Ausbeute nicht untersucht werden konnte.

Die Säure destilliert bei gewöhnlichem Druck unter theilweiser Zersetzung bei 235°, nachdem sie bei 110° ein Molekel Wasser abgegeben. Sie entfärbt nach Sodazusatz Kaliumpermanganat sofort in der Kälte, addiert aber nur äußerst langsam Brom, ist in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser leicht, schwerer in Äther und kaltem Wasser löslich, in den übrigen gebräuchlichen Solventien unlöslich.

Was die Constitution der Säure betrifft, so ist nachgewiesen, dass sie dreibasisch ist und sonst noch zwei Hydroxyle enthält. Vielleicht entsteht zuerst Aconitsäure, die sich mit zwei Molecülen Benzaldehyd condensiert:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CHO \\ \\ C_6H_5CHO \end{array} + \begin{array}{l} CH.COOH \\ \;\;\| \rangle C.COOH \\ CH_2.COOH \end{array} = \begin{array}{r} C_6H_5.CH(OH).C.COOH \\ \| \\ C.COOH \\ | \\ C_6H_5.CH(OH).CH.COOH. \end{array}$$

Auch ohne vorhergehende Bildung von Aconitsäure könnte, indem zugleich mit der Condensation sich Wasser abspaltet, aus Citronensäure und Benzaldehyd der obige Körper hervorgehen. Doch wäre auch die Bildung des folgenden, mit dem obigen isomeren Körpers nicht ausgeschlossen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CHO \\ \\ \\ \\ C_6H_5CHO \end{array} + \begin{array}{l} CH_2.COOH \\ | \\ C(OH).COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} = \begin{array}{r} C_6H_5CH:C.COOH \\ \vdots \\ C(OH).COOH \\ \diagdown \\ C_6H_5CH(OH).CH.COOH. \end{array}$$

Condensationsversuche von Weinsäure und Tartronsäure mit Benzaldehyd konnten wegen geringer Ausbeute noch nicht abgeschlossen werden.

Zum Schlusse erfüllen wir eine angenehme Pflicht, wenn wir dem verehrten Lehrer Herrn Hofrath Lieben, sowie Herrn Dr. C. Pomeranz den besten Dank für die freundliche Unterstützung aussprechen, die sie unserer Arbeit durch ihre Rathschläge angedeihen ließen.

Über einige Derivate des *p*- und *o*-Amidobenzaldehyds

von

Paul Cohn und **Ludwig Springer.**

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. Technologischen Gewerbemuseums zu Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. October 1902.)

Nachdem es sich gezeigt hatte, dass die Neigung des *m*-Amidobenzaldehyds in Condensationsproducte überzugehen, die bisher das nähere Studium der Verbindung erschwert hatte, durch Umwandlung desselben in sein Acetylderivat beseitigt werden konnte, lag es nahe, auch die isomeren *o*- und *p*-Amidobenzaldehyde in gleicher Richtung zu untersuchen. Wir arbeiteten deshalb zunächst bequemere Darstellungmethoden für die beiden Acetverbindungen aus und konnten aus letzteren in einfacher Weise eine Reihe von neuen Substitutionsproducten erhalten, die durch Verseifung in die entsprechend substituierten *o*- und *p*-Amidobenzaldehyde verwandelt wurden.

Darstellung des *p*-Amidobenzaldehyds.

Nach S. Gabriel und Herzfeld[1] wird der *p*-Amidobenzaldehyd dargestellt, indem man aus dem *p*-Nitrobenzaldehyd zuerst dessen Aldoxim und aus diesem durch Reduction mit $(NH_4)_2S$ das *p*-Amidobenzaldoxim gewinnt. Das Aldoxim liefert bei der Spaltung mit Säure den freien Aldehyd. Äußerst umständlich, gibt das Verfahren auch keine gute Ausbeute.

[1] Ber., XVI, 2002.

Wir versuchten daher eine Reihe von Reductionsmitteln, um die Nitrogruppe direct in die Amidogruppe überzuführen. Keines der gebräuchlichen Reductionsmittel lieferte günstige Resultate. Dagegen war von Erfolg begleitet die Anwendung von Natriumbisulfit. Bei Einhaltung nachstehender Bedingungen erhält man aus 100 *g p*-Nitrobenzaldehyd 100 *g* salzsauren *p*-Amidobenzaldehyd.

100 *g p*-Nitrobenzaldehyd werden mit 1 *l* Bisulfitlösung (31° Bé) erhitzt, wobei der Aldehyd in Lösung geht und eine heftige Reaction unter Entwicklung von SO_2 den Beginn der Reduction anzeigt, die nach circa einer halben Stunde beendigt ist. Es wird sodann unter Durchleiten eines Dampf- oder Luftstromes solange mit concentrierter Salzsäure, die langsam und portionenweise zugefügt wird, gekocht, bis der Geruch nach SO_2 verschwunden ist. Es scheidet sich theilweise in der Hitze, vollkommen beim Erkalten das dunkelrothe salzsaure Salz des *p*-Amidobenzaldehyds theils körnig-krystallinisch, theils pulverig, aus.

Wie schon Gabriel in der oben citierten Arbeit constatierte, ist dieses salzsaure Salz kein einheitliches Product, sondern ein Gemisch von basischen Salzen, deren Zusammensetzung zwischen

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHO\\NH_2.HCl\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad \left(C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHO\\NH_2\end{matrix}\right.\right)_2 HCl$$

schwankt. Zersetzt man das Salz mit Soda, so erhält man den Aldehyd in seiner wasserunlöslichen Form, dem vielleicht nach Walther und Kausch[1] die Zusammensetzung

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH = N\\N - CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

zukommt, in welcher zwei Molecüle Aldehyd unter H_2O-Austritt condensiert sind. Der nicht condensierte oder polymerisierte Aldehyd, den man nach Gabriels Methode erhalten kann, geht schon an der Luft in die zweite Form über.

[1] Journal für prakt. Chemie, *56*, 102.

_p_-Acetamidobenzaldehyd.

Es war nicht mit Bestimmtheit vorauszusagen, ob das salzsaure Salz des condensierten Aldehyds den Eintritt einer Acetylgruppe gestattet, da doch der freie Aldehyd in seiner zugänglichen Form nicht gut zu acetylieren ist. Thatsächlich findet die Acetylierung mit 50% Ausbeute statt.

Das salzsaure Salz wird fein gepulvert und nach vollständigem Trocknen mit der halben Gewichtsmenge entwässerten Natriumacetats in der Reibschale verrieben. Das Gemisch wird mit der doppelten Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid dreimal aufgekocht. Die rothe Farbe verschwindet und macht einer gelben Platz. Man verdünnt mit heißem Wasser, verkocht das überschüssige Essigsäureanhydrid, wobei das Acetylierungsproduct in Lösung geht, filtriert heiß von den Verunreinigungen und neutralisiert das erkaltete Filtrat mit concentrierter Sodalösung, wobei der *p*-Acetamidobenzaldehyd krystallinisch gelb gefärbt ausfällt. Aus Wasser umkrystallisiert, erhält man ihn in schwach gelben, glänzenden Prismen, die bei 161° schmelzen, während S. Gabriel[1] den Schmelzpunkt bei 154·5 bis 155° fand. Das von uns dargestellte Oxim zeigte denselben Schmelzpunkt (206°) wie das von Gabriel dargestellte[1] und erwies sich auch in den Lösungsverhältnissen identisch.

Zur näheren Charakterisierung wurde das Phenylhydrazon auf die übliche Weise dargestellt; aus Eisessig erhält man dasselbe in rothgelben Nadeln, die bei 209° schmelzen.

Eine N-Bestimmung gab folgende Resultate:

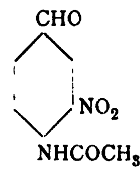
0·1309 *g* Substanz gaben bei 762 *mm* und 14° C. 18·05 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O$	Gefunden
N	16·60	16·27

[1] Ber., XVI, 2004.

3-Nitro-4-Acetamidobenzaldehyd.



p-Acetamidobenzaldehyd wird in der zehnfachen Gewichtsmenge concentrierter H_2SO_4 gelöst, wobei die Temperatur nicht über 20° steigen soll, und in die klare, dunkelgelb gefärbte Lösung bei einer 0° nicht viel übersteigenden Temperatur unter stetem Rühren die berechnete Menge Salpeter-Schwefelsäure-Gemisch zufließen gelassen. Nach beendetem Eintragen wird noch eine halbe Stunde stehen gelassen und dann das Reactionsproduct unter Rühren auf viel Eis gegossen, wobei sich der gelbgefärbte Nitrokörper in krystallinischen Flocken abscheidet. Er wird filtriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält 60 bis 65% reines Product.

Rascher — jedoch nur bei sehr guter Kühlung und vorsichtigem Arbeiten — führt folgende Methode zu demselben Resultate:

Man löst den *p*-Acetamidobenzaldehyd in möglichst wenig Eisessig und lässt die Lösung in die auf 0° abgekühlte Nitriersäure (wie oben), die mit einem kleinen Überschuss an HNO_3 angewendet wird, langsam einlaufen, wobei die Temperatur nicht über 0° steigen darf. Man lässt eine halbe Stunde bei 0° stehen, gießt das Reactionsgemisch auf Eis; es scheidet sich der Nitrokörper in fast reinem Zustande nach einigem Stehen mit Eiswasser aus.

Aus Wasser umkrystallisiert erhält man den Nitro-*p*-acetamidobenzaldehyd in langen, gelben, feinen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 155°. Er ist löslich in warmem Alkohol, in heißem Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol, Xylol und löslich in verdünnten Alkalien.

Eine Verbrennung und eine N-Bestimmung gaben folgende Resultate:

0·1985 *g* Substanz gaben 0·3762 *g* CO_2 0·0708 *g* H_2O.

0·1301 *g* Substanz gaben bei 750 *mm* und 15° C. 15·2 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_8N_2O_4$	Gefunden
C..........	51·69	51·92
H	3·96	3·85
N	13·51	13·46

Dass die NO_2-Gruppe nicht in die *o*-Stellung getreten ist, wurde durch das Ausbleiben der Indigoreaction nachgewiesen.

Durch Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat erhält man eine Säure, die sich durch ihren Schmelzpunkt (220° C.) und die Unlöslichkeit ihres Calciumsalzes als identisch mit der von Kaiser[1] beschriebenen 3-Nitro-4-Acetamidobenzoësäure erwies. Dem Nitro-*p*-acetamidobenzaldehyd kommt daher die Constitution

COH

NO_2 zu.

$NHCOCH_3$

Zur weiteren Charakterisierung des Aldehyds wurde das Oxim auf die übliche Weise dargestellt; aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es dunkelgelbe Nadeln mit dem Schmelzpunkt 206°.

Eine N-Bestimmung gab folgendes Resultat:

0·1299 *g* Substanz gaben bei 751 *mm* und 18° C. 21·3 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_9N_3O_4$	Gefunden
N	18·83	18·72

Das Phenylhydrazon des 3-Nitro-4-Acetamidobenzaldehyds krystallisiert aus Eisessig in glänzenden, bordeauxrothen Schuppen, die bei 209° schmelzen.

[1] Ber., XVIII, 2943.

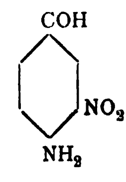
Die N-Bestimmung ergab:

0·1073 *g* Substanz gaben bei 751·5 *mm* und 21° C. 17·4 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_4O_3$	Gefunden
N	18·79	18·69

3-Nitro-4-Amidobenzaldehyd.



Beim Erwärmen mit sehr verdünnter Natronlauge geht der *p*-Acetamido-*m*-Nitrobenzaldehyd zunächst mit rothgelber Farbe in Lösung, wobei sich offenbar ein Na-Salz von der Zusammensetzung

$$C_6H_3 \begin{cases} NNaCOCH_3 \\ NO_2 \\ COH \end{cases}$$

bildet.

Nach ganz kurzer Zeit jedoch zersetzt sich die Lösung und es scheidet sich ein aus kleinen Nädelchen bestehender Niederschlag von Nitroamidobenzaldehyd aus. Diese Verbindung erhält man auch durch kurzes Kochen des Acetamidonitrobenzaldehyds mit concentrierter HCl und diese Darstellung des Nitroamidobenzaldehyds ist vorzuziehen, da sich bei längerer Einwirkung von NaOH leicht eine Amidogruppe in Form von NH_3 abspaltet. Der hiebei entstehende Körper ist bereits bekannt und von Mazzara[1] und Paal[2] durch Nitrieren des *p*-Oxybenzaldehyds, sowie von Schöpf[3] durch Kochen des 4-Brom-3-Nitrobenzaldehyds mit Soda erhalten, sowie von

[1] Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie, 1877, 617.

[2] Ber., XXVIII, 2413.

[3] Ber., XXIV, 3778.

Walther und Bretschneider[1] durch Verkochen der Diazoverbindung des *p*-Amidobenzaldehyds mit verdünnter HNO_3. Unser Präparat zeigte im übrigen die von den genannten Autoren angegebenen Eigenschaften, nur finden wir den Schmelzpunkt höher. Auch eine Wiederholung der Versuche von Walther und Bretschneider ergab den Schmelzpunkt scharf bei 144·5°.

Der 3-Nitro-4-amidobenzaldehyd krystallisiert aus Wasser in gelben Nadeln mit dem Schmelzpunkte 190·5 bis 191°. Er ist löslich in Alkohol, schwer löslich in H_2O, Benzol, Xylol, nahezu unlöslich in Äther und Ligroin. Die Bisulfitverbindung ist in H_2O leicht löslich, aus welcher Lösung der freie Aldehyd durch Salzsäure schön krystallisiert zu erhalten ist.

Die Analyse ergab:

0·1632 *g* Substanz gaben 0·3000 *g* CO_2 und 0·0570 *g* H_2O.
0·1268 *g* Substanz gaben bei 754 *mm* und 20° C. 18·75 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_6N_2O_3$	Gefunden
C..........	50·60	50·13
H	3·61	3·88
N	16·87	16·78

Das Phenylhydrazon des Nitroamidobenzaldehyds krystallisiert in rothbraunen, glänzenden Tafeln mit dem Schmelzpunkte 202°, doch hängt derselbe etwas von der Art des Erhitzens ab und ist bei schnellem Erwärmen etwas höher, eine Erscheinung, die bei sehr vielen Hydrazonen beobachtet wird.

Die N-Bestimmung des Oxims ergab:

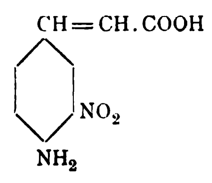
0·1166 *g* Substanz gaben bei 751·5 *mm* und 21° C. 22·4 cm^3 feuchten Stickstoff.

[1] Journal für prakt. Chemie, 57, C. 98, II, 634.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_4O_2$	Gefunden
N	21·88	21·61

3-Nitro-4-Amidozimmtsäure.



Entsprechend der Perkin'schen Synthese wurden 5 *g* *p*-Acetamido-*m*-Nitrobenzaldehyd mit 7·5 *g* frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 3 *g* wasserfreiem Natriumacetat sieben Stunden im Ölbad auf 160 bis 170° erhitzt. Das Reactionsproduct wird in Soda gelöst und die Säure im Filtrat mit concentrierter HCl gefällt. Das rothe Pulver, aus H_2O umkrystallisiert, liefert kleine Nadeln mit dem Schmelzpunkt 218° gegen 224·5° des von Gabriel und Herzberg[1] an der Säure beobachteten, welche sie durch Nitrieren der *p*-Acetamidozimmtsäure und Verseifung des Nitrierungsproductes erhielten.

Darstellung des *o*-Amidobenzaldehyds.

Nach den von Gabriel,[2] Friedländer und Henriques[3] angegebenen Methoden ist der *o*-Amidobenzaldehyd nur recht umständlich zu erhalten. Das Verfahren der Reduction des *o*-Nitrobenzaldehyds mit Eisenvitriol und Ammoniak liefert zwar leidliche Ausbeute, gestattet aber nur ein Arbeiten im kleinsten Maßstabe und wird sehr langwierig durch die nothwendige H_2O-Dampfdestillation, welche sehr große Flüssigkeitsmengen liefert. Nun ist vor einiger Zeit in einigen Patenten der Farbwerke vormals Meister Lucius und Brüning von Dr. B. Homolka ein Verfahren angegeben, welches, von einem

[1] Ber., XVI, 2042.

[2] Ber., XV, 2004.

[3] Ber., XIV, 2801; XV, 2572.

andern Ausgangsmaterial ausgehend, rascher und bequemer zum Ziele führt.[1] Das Verfahren besteht darin, dass auf *o*-nitrobenzylanilinsulfosaures Natron gleichzeitig ein Alkali und ein Reductionsmittel einwirkt. Durch die Einwirkung von Alkali findet eine innere Oxydation statt, indem das Benzylderivat in ein Benzylidenderivat übergeht; letzteres wird weiter reduciert und die zunächst entstehende *o*-Amidobenzylidensulfosäure scheidet sich in alkalischer Lösung im Momente des Entstehens in Sulfanilsäure und *o*-Amidobenzaldehyd, der in üblicher Weise entfernt werden kann. Die beiden Reactionen lassen sich etwa in folgender Gleichung zusammenfassen.

$$2\left(C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2 & \text{——} & HN \\ NO_2 & & SO_3Na\end{matrix}\right\rangle C_6H_4\right)+Na_2S=$$

$$=Na_2SO_4+2\left(C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH & \vdots\!=\!= & N \\ NH_2 & \vdots & SO_3Na\end{matrix}\right\rangle C_6H_4\right).$$

Wir sind Herrn Dr. B. Homolka durch Mittheilung der vortheilhaftesten Reactionsbedingungen zu großem Dank verpflichtet und verfuhren nach verschiedenen Variationen zur Darstellung von *o*-Amidobenzaldehyd schließlich in folgender Weise: Die erforderliche *o*-Nitrobenzylanilinsulfosäure wird durch langes Erhitzen (am H_2O-Bade) von *o*-Nitrobenzylchlorid mit der berechneten Menge Sulfanilsäure und Soda unter kräftigem Rühren dargestellt. Die Reaction ist nach zehn Stunden auch bei größeren Mengen beendet, was an dem Verschwinden des intensiv riechenden Benzylchorids leicht zu erkennen ist. Wir arbeiteten mit 310 *g* Sulfanilsäure, 262·5 *g* *o*-Nitrobenzylchlorid, 177·5 *g* Soda, 1500 cm^3 Wasser. Man erhält schließlich eine klare braune Lösung, aus der sich beim Stehenlassen das *o*-nitrobenzylanilinsulfosaure Natron in Nadeln abscheidet. Die Flüssigkeit wird auf 3000 cm^3 verdünnt und mit Kochsalz gesättigt. Für je 1000 cm^3 des durchgeschüttelten Kolbeninhalts wird eine frisch bereitete Lösung von 42 *g* Schwefel und 60 *g* Ätznatron in 300 cm^3 Wasser zugefügt und

[1] D. R. P. 109.608, D. R. P. 99.542; D. R. P. 100.968. Friedländer, V, S. 112, 116, 120;

2 bis 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der *o*-Amidobenzaldehyd wird mit Wasserdampf in eine Vorlage getrieben, in welche anfangs eine milchige Flüssigkeit destilliert, aus der sich allmählich der Aldehyd in glänzenden, weißen Schuppen ausscheidet. Die Destillation ist nach zwei bis drei Stunden beendet. Mit Kochsalz wird der im Destillat in Lösung gebliebene Aldehyd fast vollständig ausgefällt. Das Filtrat, welches noch 1 bis 2 *g* Aldehyd enthält, kann mit Äther extrahiert werden. Man erhält aus 262·5 *g* *o*-Nitrobenzylchlorid circa 90 *g* im Vacuum über Chlorcalcium getrockneten *o*-Amidobenzaldehyd, entsprechend circa 50% der Theorie.

Nitro-*o*-Acetamidobenzaldehyd.

o-Amidobenzaldehyd wird schon in der Kälte acetyliert.[1] Man nimmt gleiche Theile Aldehyd und Essigsäureanhydrid, mischt gut durch und vertreibt das überschüssige Anhydrid auf dem H_2O-Bad. Aus H_2O umkrystallisiert erhält man den *o*-Acetamidobenzaldehyd in großen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 71°.

Derselbe wird in der zehnfachen Gewichtsmenge Schwefelsäure unter langsamem Eintragen gelöst, wobei die Temperatur ohne Gefahr der Verseifung bis 30° steigen darf, und in die auf 0° abgekühlte Lösung die berechnete Menge Salpetersäure-Schwefelsäure unter guter Rührung zufließen gelassen. Man lässt noch eine halbe Stunde stehen, gießt dann das Reactionsgemisch auf Eis, wobei sich der Nitrokörper sofort in schwach gelb gefärbter, krystallinischer Form abscheidet. Die Nitrierung verläuft quantitativ. Der Nitro-*o*-Acetamidobenzaldehyd (aus Wasser umkrystallisiert) bildet lange, weiße Nadeln mit dem Schmelzpunkt 160 bis 161°. Er ist löslich in heißem Wasser, Äther, Ligroin, Benzol.

Seine Analyse ergab:

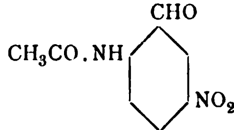
0·1806 *g* Substanz gaben 0·3443 *g* CO_2, 0·0664 *g* H_2O.
0·0988 *g* Substanz gaben bei $t = 23°$ C., und $b = 753$ *mm*.
12·0 *cm*³ feuchten Stickstoff.

[1] Friedländer und Göhring, Ber., XVII, 456.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8N_2O_4$
C	51·97	51·92
H	4·07	3·85
N	13·56	13·46

Zum Stellungsnachweis der NO_2-Gruppe wurde die Indigoreaction versucht, deren negatives Ergebnis die von vorneherein unwahrscheinliche *o*-Stellung derselben ausschloss. Durch Reduction des verseiften Nitro-*o*-amidobenzaldehyds (siehe unten) mit Zn und HCl wurde ein Diamidobenzaldehyd erhalten, der, in Wasser gelöst, mit $FeCl_3$ die für *p*-Phenylendiamine charakteristische Violettfärbung gab. Die Constitution des Aldehyds ist also:



Zur näheren Charakterisierung wurden das Oxim und das Phenylhydrazon des 3-Nitro-6-Acetamidobenzaldehyds dargestellt. Das Oxim bildet lange, weiße Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 239°. Das Hydrazon, in der üblichen Weise dargestellt, gibt aus Xylol umkrystallisiert, gelbe, sternförmig angeordnete Nadeln mit dem Schmelzpunkt 229°.

Die N-Bestimmungen gaben:

0·1298 *g* Substanz des Oxims gaben bei 751·5 *mm* und 20° C. 21·7 cm^3 feuchten Stickstoff.

0·1100 *g* Substanz des Hydrazons gaben bei 750 *mm* und 19° C. 17·8 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Oxim, berechnet für $C_9H_9N_3O_4$	Hydrazon, berechnet für $C_{15}H_{14}N_4O_3$
N	18·83	18·79
	Gefunden	Gefunden
N	18·72	18·69

3-Nitro-6-Amidobenzaldehyd.

Beim Verseifen mit sehr verdünnter Lauge tritt selbst beim vorsichtigsten Erwärmen eine Zersetzung unter Freiwerden von Ammoniak auf, während in der Kälte keine vollständige Verseifung zu erzielen ist. Dagegen gelingt eine quantitative Verseifung beim Kochen mit concentrierter Salzsäure, wobei anfangs Lösung eintritt, beim Verdünnen sich der freie Aldehyd abscheidet. Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man ihn in kleinen gelben Prismen mit dem Schmelzpunkt 200·5 bis 201°. Löslich in heißem Wasser, weniger löslich in den anderen gebräuchlichen Solventien, gibt er eine in Wasser lösliche Bisulfitverbindung.

Seine Analyse ergab:

0·1572 *g* Substanz gaben 0·2932 *g* CO_2 und 0·0484 *g* H_2O.
0·1209 *g* Substanz gaben bei 752 *mm* und 20° C. 17·8 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_6N_2O_3$	Gefunden
C	50·60	50·86
H	3·61	3·43
N	16·87	16·67

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Oxim auf die übliche Weise dargestellt; man erhält es aus Alkohol in langen, gelben Spießen, die bei 203° schmelzen.

Die N-Bestimmung ergab:

0·1072 *g* Substanz gaben bei 752 *mm* und 13° C. 21·0 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_7N_3O_3$	Gefunden
N	23·20	22·90

p-Nitrochinaldin.

NO_2 C.CH_3 N

Es waren bisher nur zwei Nitrochinaldine bekannt, und zwar das 7- respective 8-Nitrochinaldin, beide erhalten durch Condensation des *m*- respective *o*-Nitranilins mit Acetaldehyd und Natronlauge.[1] Entsprechend der Friedländer'schen Chinolinsynthese[2] mussten wir aus unserem *o*-Amido-*m*-Nitrobenzaldehyd zu einem 6-Nitrochinaldin gelangen.

Zur Darstellung lösten wir den 2-Amido-5-Nitrobenzaldehyd in Aceton, versetzten mit einigen Tropfen Natronlauge und kochten auf. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Nitrochinaldin aus. Aus Wasser umkrystallisiert bildet es schwach gelbe, glänzende Nadeln, die bei 173 bis 174° schmelzen. Löslich in Alkohol, Benzol, schwer löslich in Wasser, nahezu unlöslich in Äther. Mit Salzsäure bildet es ein in Wasser leicht lösliches Salz. Mit Platinchlorid erhält man aus der salzsauren Lösung des *p*-Nitrochinaldins das in Nadeln krystallisierte Doppelsalz, dem die Formel $(C_{10}H_8N_2O_2 . HCl)_2 PtCl_4$ zukommt.

Die Platinbestimmung des bei 150° getrockneten Salzes ergab:

0·0826 *g* Substanz gaben 0·0206 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt...........	24·81	24·95

Die Analyse des *p*-Nitrochinaldins ergab:

0·1507 *g* Substanz gaben 0·3542 *g* CO_2 und 0·0605 *g* H_2O.
0·1224 *g* Substanz gaben bei 756 *mm* und 20° C. 16·2 cm^3 feuchten Stickstoff.

---

[1] Ber., XVII, 1702.
[2] Ber., XVI, 1833; XV, 1752.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_2$	Gefunden
C..........	63·84	64·10
H	4·26	4·46
N	14·90	15·06

p-Nitrocarbostyril.

NO_2 ... OH ... N

Wie zu erwarten, musste die Perkin'sche Synthese mit dem *o*-Amido-*m*-Nitrobenzaldehyd zu einer *m*-Nitro-*o*-Amidozimmtsäure respective deren innerem Anhydrid, dem *p*-Nitrocarbostyril, führen. P. Friedländer[1] gewann durch Nitrierung des Carbostyrils das γ-Nitrocarbostyril, das den Schmelzpunkt 280° zeigte. Die Stellung der Nitrogruppe darin wurde von Decker und Kasatkin[2] durch Überführung in das bekannte *p*-Nitro-*n*-Methyl-α-Chinolon

NO_2 ... O ... $N.CH_3$

festgestellt.

Wir erhitzten 5 *g* *o*-Acetamido-*m*-nitrobenzaldehyd mit 3 *g* entwässertem Natriumacetat und 7 *g* Essigsäureanhydrid auf 160° durch acht Stunden, extrahierten die Schmelze mit Natronlauge und fällten im Filtrat mit Schwefelsäure das Nitrocarbostyril. Dasselbe, aus viel Wasser umkrystallisiert, bildet feine, lange, gelbliche Nadeln, welche bei 277° schmelzen. Es ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Wasser, leichter in Eisessig, was mit den Angaben Friedländer's und Decker's übereinstimmt.

---

1 Friedländer und Lazarus, Annalen, *229*, 245.

2 Journal für prakt. Chemie, *64*, 89.

Über Condensation von Isobutyraldehyd mit *m*-Oxybenzaldehyd und *m*-Äthoxybenzaldehyd

von

Walther Subak.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. December 1902.)

Über Vorschlag des Herrn Hofrathes Lieben versuchte ich anschließend an die im hiesigen Laboratorium in den letzten Jahren ausgeführten Arbeiten, Isobutyraldehyd[1] mit *m*-Oxybenzaldehyd[2] zu condensieren.

I. Condensationsversuch von Isobutyraldehyd und *m*-Oxybenzaldehyd mit Pottaschenlösung.

Das Gemisch äquimolecularer Mengen der Aldehyde wurde solange mit Alkohol versetzt, bis aller *m*-Oxybenzaldehyd

---

[1] Ich stellte diesen Aldehyd nach Fossek (Monatshefte für Chemie 1883, S. 660) dar und reinigte ihn durch Darstellung der polymerisierten Verbindung.

[2] Den *m*-Oxybenzaldehyd [$C_6H_4(COH)(OH)$] stellte ich nach der Vorschrift von P. Friedländer und R. Henriques (B. B., Bd. 15, 2, S. 2044) aus *m*-Nitrobenzaldehyd [$C_6H_4(NO_2)CHO$] dar. Da die Ausbeuten dieses Verfahrens nicht besonders günstig waren, so wandte ich mich an die »Höchster Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning«, deren Liebenswürdigkeit ich den nöthigen *m*-Oxybenzaldehyd verdanke. Seine Reinigung geschah nach verschiedenen Versuchen (Kochen mit Thierkohle in wässeriger, alkoholischer, ätherischer Lösung, Umkrystallisieren aus Wasser, Alkohol, Äther, Destillation mit Wasserdampf, Schwefelbleifällung) am besten durch fractionierte Destillation im Vacuum (die Ausbeuten waren circa 35%).

gelöst war. Hiezu wurde das gleiche Volumen mäßig concentrierte Pottaschenlösung hinzugefügt; hiebei trat keine Erwärmung ein. Nach zweitägigem kräftigen Schütteln war die ölige Schichte von weißen Kaliumcarbonatkrystallen durchsetzt. Nachdem das Condensationsgemisch weitere sechs Tage unter häufigem Schütteln gestanden war, trat keine Veränderung mehr ein.

Um der Zersetzung eines eventuell entstandenen Aldols beim Abdestillieren des Alkohols vorzubeugen, fügte ich reichlich Wasser hinzu, neutralisierte mit verdünnter Schwefelsäure und ätherte aus. Nach Abdunstung des mit Natriumsulfat getrockneten Ätherauszuges erhielt ich einen Rückstand, der sich als *m*-Oxybenzaldehyd erwies.

Die Condensation zu einem Aldol war also nicht gelungen. Diese Reaction hatte die *o*-Verbindung[1] eingegangen. Bei der *p*-Verbindung[2] war sie aber ebenfalls nicht eingetreten.

II. Condensationsversuch von Isobutyraldehyd und *m*-Oxybenzaldehyd mit alkoholischem Kali.

Zu 10·9 *g* eines Gemisches beider Aldehyde, das so bereitet war, dass auf zwei Molecüle Isobutyraldehyd ein Molecül *m*-Oxybenzaldehyd kam, fügte ich die berechnete Menge alkoholischer Kalilösung (6%) hinzu. Hiebei trat eine Erwärmung auf etwa 30° ein. Nach zweitägigem Stehen neutralisierte ich das nun bräunliche Reactionsproduct mit verdünnter Schwefelsäure, destillierte den Alkohol ab, ätherte den Rückstand aus und trocknete die ätherische Lösung mit Chlorcalcium. Der nach Verjagung des Äthers resultierende Rückstand bestand aus einer zähflüssigen Mutterlauge, die von Krystallen durchsetzt war. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurde die krystallisierte Substanz gereinigt und zeigte dann den Schmelzpunkt von 102·5, war demgemäß reines *m*-Oxybenzaldehyd.

---

1 Herzog und Kruh (Monatshefte für Chemie, 1900, S. 867).

2 Hildesheimer (Monatshefte für Chemie, 1901, S. 497).



Die erwartete Condensation war somit, wie bei den analogen Versuchen mit *p*- und *o*-Oxybenzaldehyd, nicht eingetreten.

Da jedoch die Condensation der genannten Aldehyde mit Isobutyraldehyd in Form ihrer Äthyläther geglückt war, versuchte auch ich die Condensation mit dem äthylierten *m*-Oxybenzaldehyd.

III. Condensation von *m*-Äthoxybenzaldehyd[1] und Isobutyraldehyd mit Pottaschenlösung.

Zu dem Gemische äquimolecularer Mengen der beiden Aldehyde wurde das gleiche Volumen mäßig concentrierter Pottaschenlösung hinzugefügt. Hiebei trat keine Erwärmung ein. Nach sechstägigem kräftigem Schütteln war die Schichte über der Pottaschenlösung sehr dickflüssig und lichtgelb. Hierauf wurde ausgeäthert, der Auszug mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Versuch, den nach Entfernung des Äthers gebliebenen Rückstand im Vacuum zu destillieren, misslang, da sich die Substanz schon bei 100° zersetzte. Auch durch Stehenlassen im Vacuum konnte die Substanz nicht zur Krystallisation gebracht werden. Sie war in Alkohol, Äther und Benzol leicht, in kaltem Wasser gar nicht, in warmem nur in geringer Menge löslich.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Zahlen:

I. 0·3285 *g* Substanz ergaben 0·8493 *g* CO_2 und 0·2453 *g* H_2O.

II. 0·163 *g* Substanz ergaben 0·4207 *g* CO_2 und 0·1221 *g* H_2O.

[1] v. Kostanecki und Schneider, Berl. Ber., XXIX, S. 1892. Zur Darstellung nach v. Kostanecki und Schneider versetzte ich ein Molecül *m*-Oxybenzaldehyd mit einem Molecüle zehnprocentiger alkoholischer Kalilösung, kochte unter allmählichem Zusatze von etwas mehr als einem Molecül Jodäthyl am Rückflusskühler bis zur Neutralisation, destillierte den Alkohol ab, fügte Wasser hinzu (um das entstandene Jodkalium zu lösen) und ätherte aus. Nach Trocknung über Chlorcalcium destillierte ich den Äther ab und erhielt bei wiederholter fractionierter Destillation im Vacuum ein etwas gelbliches Öl (Siedepunkt bei 16 *mm* Druck 133°). In Eis gekühlt erstarrte dieses Öl zu einem Krystallbrei. Nach längerem Stehen wurde es etwas röthlich.



In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{13}H_{18}O_3$
C	70·51	70·39	70·27
H	8·29	8·32	8·11
O	—	—	21·62
			100%

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass wahrscheinlich das der Formel

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown\;\diagup \\ C_6H_4(OC_2H_5).CHOH.C—CHO \end{array}$$

entsprechende Aldol vorliegt. Ich versuchte zunächst, das Oxim darzustellen.

1. Oximversuch.

5 *g* Aldol wurden in verdünntem Alkohol gelöst; dazu wurden Hydroxylaminchlorhydrat (1 Molecül) und Soda (1/2 Molecül) in berechneter Menge gefügt, das ausgefallene Kochsalz abfiltriert, dann einen Tag stehen gelassen und schließlich eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde der Alkohol abgedampft. Die Analyse ergab das unveränderte Aldol.

2. Acetylierungsversuch.

Die Darstellung des Acetates zum Nachweise der Hydroxylgruppe durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat misslang.

3. Reductionsversuch.

5 *g* Aldol wurden in verdünntem Alkohol (circa 80procentig) aufgelöst, dazu zweiprocentiges Natriumamalgam (das Dreifache der berechneten Menge) gegeben. Das entstehende Natriumhydroxyd wurde mit verdünnter Essigsäure sehr sorgfältig neutralisiert.

Hierauf wurde das entstandene Natriumacetat abfiltriert, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand ausgeäthert, der Auszug über Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Das restierende Product konnte ebenso wie früher das Aldol nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Es war eine sehr dicke, sirupartige, gelbliche Flüssigkeit. Diese war in Alkohol, Äther leicht, in heißem Wasser schwer löslich. Aus alkoholischer Lösung konnte das Product durch Wasser nicht ausgefällt werden. Bei fractionierter Destillation im Vacuum ergab es den constanten Siedepunkt 210° bei 19 *mm* Druck.

Die Reduction des Aldols musste, falls die Constitution desselben richtig, ein Glycol mit der Formel

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \;\diagup \\ CH.OH.C.CH_2OH \\ | \\ C_6H_4\;OC_2H_5 \end{array}$$

ergeben.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Zahlen:

0·1763 *g* Substanz ergaben 0·4513 *g* CO_2 und 0·1433 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{20}O_3$
C	69·81	69·64
H	9·03	8·93
O	—	21·43
		100%

Dasselbe Glycol musste man nun bei folgendem Condensationsversuche erhalten.

IV. Condensation von *m*-Äthoxybenzaldehyd und Isobutyraldehyd mit alkoholischem Kali.

Zu einem Gemische von einem Molecüle *m*-Äthoxybenzaldehyd und zwei Molecülen Isobutyraldehyd wurde die berechnete Menge von alkoholischem Kali (sechsprocentig)

langsam gegossen. Hiebei trat Erwärmung bis 36° ein. Das Condensationsgemenge wurde einen Tag stehen gelassen, der Alkohol abdestilliert und die Flüssigkeit ausgeäthert. Der Auszug wurde über Chlorcalcium getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Bei der Destillation im Vacuum resultierte ein Product, das bei 16 *mm* Druck einen constanten Siedepunkt von 208° ergab. Es war gelblich und sirupartig und löste sich in Alkohol, Äther und heißem Wasser. Aus alkoholischer Lösung konnte es durch Wasser nicht ausgefällt werden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1493 *g* Substanz ergaben 0·3812 *g* CO_2 und 0·1215 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{20}O_3$
C	69·63	69·64
H	9·04	8·93
O	—	21·43
		100%

Diacetat.

Um die Substanz als zweiwertigen Alkohol zu charakterisieren, wurde das Diacetat dargestellt.

Da die Acetylierung durch Kochen am Rückflusskühler nicht gelang, versuchte ich, sie durch Erhitzen auf höhere Temperatur im Einschlussrohre.

2 *g* Glycol, 2 *g* frisch geschmolzenes Natriumacetat und 12 *g* rectificiertes Essigsäureanhydrid wurden im geschlossenen Rohre durch 8 Stunden auf circa 160° erhitzt. Hiebei bräunte sich die Flüssigkeit. Der erkaltete Röhreninhalt wurde in Wasser gegossen und mit Soda neutralisiert. Nach einiger Zeit wurde die anfangs ölige Masse etwas gelblich und teigartig. Sie wurde ausgeäthert, der Auszug über Chlorcalcium getrocknet und der Äther abgedampft. Bei der fractionierten Destillation im Vacuum erhielt ich ein constant bei der Temperatur von 202° unter einem Drucke von 13 *mm* siedendes, zähflüssiges Liquidum.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·117 *g* Substanz gaben 0·2836 *g* CO_2 und 0·0823 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{24}O_5$
C..........	66·1	66·23
H..........	7·81	7·79
O..........	—	25·98
		100%

Zum Schlusse erlaube ich mir dem Herrn Hofrathe Lieben für die reichliche Anregung, die er mir zutheil werden ließ, meinen besten Dank auszusprechen. Auch Herrn Dr. C. Pomeranz fühle ich mich für seine vielen Rathschläge sehr verpflichtet.

Über Carbonsäureester der Phloroglucine

(III. Abhandlung)

von

J. Herzig und **F. Wenzel.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. November 1902.)

Wir haben bereits in der II. Abhandlung[1] hervorgehoben, dass durch die Behandlung der Ätherester der Carbonsäuren der Phloroglucine mit überschüssigem Kali und Jodalkyl sich eine neue Möglichkeit zur Darstellung bestimmter Homologen der Phloroglucine eröffnet. So kann man z. B., wenn alle bisherigen theoretischen Betrachtungen zutreffend sind, bei dem von Graetz[2] dargestellten Monoätherester der Dimethylphloroglucincarbonsäure nur die Bildung des Monoäthers eines noch unbekannten unsymmetrischen Trimethylphloroglucins erwarten.

CH_3, HO, OCH_3, $COOCH_3$, CH_3, OH → CH_3, HO, OCH_3, $COOCH_3$, $(CH_3)_2$, O → CH_3, HO, OCH_3, COOH, $(CH_3)_2$, O →

CH_3, HO, OCH_3, H, $(CH_3)_2$, O

[1] Monatshefte für Chemie, XXIII, 81.

[2] Ebenda, S. 102.

Diese Reaction hätte ihren Vorläufer in der bereits von uns publicierten[1] Synthese des Filicinsäuremonomethyläthers aus der Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäure.

H, OH, OCH_3, COOH, H, OH → O, $(CH_3)_2$, OCH_3, COOH, H, OH → O, $(CH_3)_2$, OCH_3, H, H, OH

Die in dieser Richtung von Herrn Dr. Eisenstein angestellten Versuche, über welche er weiter unten berichten wird, ergaben in Bezug auf das Endproduct ein positives Resultat, ohne dass aber irgend ein Zwischenproduct nachgewiesen werden konnte. Der durch Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf den von Graetz dargestellten Ätherester erhaltene Körper besitzt die Zusammensetzung des Methyläthers eines Trimethylphloroglucins und zeigt in seinem chemischen Verhalten eine so große Ähnlichkeit mit dem Filicinsäureäther, dass er schon deshalb als dessen Homologes angesehen werden kann, davon abgesehen, dass er vom entsprechenden Derivat des symmetrischen Trimethylphloroglucins ganz verschieden ist. Die Methyläther des gem. Dimethylphloroglucins (Filicinsäure) und des unsymmetrischen Trimethylphloroglucins sind in Äther schwer löslich, und die aus diesen Verbindungen mittelst Jodwasserstoff dargestellten Substanzen sind starke Säuren und lassen sich aus der alkalischen Lösung mit Kohlensäure nicht ausfällen. In dieser Richtung schließt sich ihnen noch das bekannte Tetramethylphloroglucin an, und wir finden bei allen drei Substanzen die Atomgruppierung CO.CH = C(OH), welche, wie schon Böhm für die Filicinsäure angenommen hat, den sauren Charakter zu bedingen scheint. Mit dieser Annahme würde die Beobachtung gut übereinstimmen, dass der Monoäther des Tetramethylphloroglucins (I) mit Alkali verseifbar ist, während dies bei dem von Eisenstein dargestellten Äther des Trimethylphloroglucins (II) nicht der Fall ist.

[1] Monatshefte für Chemie, XXIII, 114.

$(CH_3)_2$
CH_3O O
H $(CH_3)_2$
O
I

CH_3
HO OCH_3
H $(CH_3)_2$
O
II

Wie aus dieser Zusammenstellung zu ersehen, ist nur bei I das stark saure Hydroxyl ätherificiert.

Die oben erwähnte Analogie zwischen der Synthese der Filicinsäure und der Darstellung des unsymmetrischen Trimethylphloroglucins zeigt sich auch in einer anderen Richtung insoferne, als in beiden Fällen neben den krystallisierten Verbindungen dicke, gelbe, in Wasser lösliche Öle entstehen, die bis jetzt weder als solche, noch in Form von Derivaten zum Krystallisieren gebracht werden konnten. Auf die Untersuchung dieser Verbindungen gedenken wir trotzdem gelegentlich noch zurückzukommen.

Wir müssen aber noch eine andere sehr merkwürdige und interessante Thatsache hervorheben. Bei dem Studium der Phloroglucine und deren Derivate hat sich bisher ausnahmslos die Regel ergeben, dass die Enolform bei der Behandlung mit Kali und Jodalkyl erst dann fixiert erscheint, wenn nur mehr eine Hydroxylgruppe frei vorhanden ist. Im Ätherester der Dimethylphloroglucincarbonsäure tritt uns die erste Ausnahme von dieser Regel entgegen. Das oben erwähnte Derivat des unsymmetrischen Trimethylphloroglucins sammt dem nicht krystallisierten Öl macht nämlich nur circa 30% der Reactionsmasse aus, während der Rest als normaler Triäther- und Diätherester auftritt. Zur Erklärung dieser Thatsache scheint es vorerst geboten, das Verhalten der beiden isomeren Monoäther des Dimethylphloroglucins gegen Kali und Jodalkyl genau zu studieren. Man könnte sich nämlich denken, dass im Ätherester von Graetz

CH_3
HO OCH_3
$COOCH_3$ CH_3
OH

durch die Carboxylgruppe die zweite Hydroxylgruppe fixiert wäre, so dass wir ein vollkommenes Analogon der durch zweifache Alkylierung fixierten Phloroglucinderivate hätten. Entgegen unserer ursprünglichen Ansicht würde dann der Methyläther des unsymmetrischen Trimethylphloroglucins nicht aus dem intacten Ätherester, sondern aus dem Theil entstanden sein, der bei der Reaction zum β-Äther des Dimethylphloroglucins abgebaut wurde. Damit wäre die bereits erwähnte Thatsache erklärt, dass gar keine Zwischenproducte, sondern nur das Endproduct, Methyläther des Trimethylphloroglucins, beobachtet werden konnten.

Für die Structur unseres Trimethylphloroglucins hätte übrigens letztere Annahme gar keine weitere Bedeutung, da auch aus dem β-Äther des Dimethylphloroglucins dieselbe Verbindung entstehen muss wie aus dem Ätherester.

CH_3 / HO, OCH_3 / H, CH_3 / OH → CH_3 / HO, OCH_3 / H, $(CH_3)_2$ / O

Das dargestellte Trimethylphloroglucin ist, wie man sieht, ziemlich eindeutig in Bezug auf seine Structur bestimmt und im Sinne der von uns in Anwendung gebrachten Nomenclatur[1] als 1, 3, 3-Trimethyl-Phlorodiol-4-on zu bezeichnen. Da außerdem nur das aus Trinitromesitylen von Weidel und Wenzel[2] durch Reduction und Hydrolyse dargestellte 1, 3, 5-Trimethylphlorotriol bekannt ist,[3] so bleiben nur noch zwei mögliche Formen unbekannt, und zwar

[1] Monatshefte für Chemie, XXIII, 116.

[2] Monatshefte für Chemie, XIX, 259.

[3] Das von Wedekind auf der Naturforscherversammlung 1901 trotz seiner Verschiedenheit von der Weidel'schen Substanz als symmetrisches Trimethylphloroglucin angesprochene Product wird nunmehr vom Autor selbst anders aufgefasst.

1, 3, 3-Trimethyl-Phlorodiol-6-on 1, 3, 3-Trimethyl-Phlorodiol-2-on.

Eine Methode zur Darstellung eines Körpers von der Structur I ist nicht leicht ausfindig zu machen. Hingegen liegen bestimmte Beobachtungen über eine Verbindung vor, welche bei der Zersetzung die Substanz II liefern müsste. Es ist dies ein Apigeninderivat, welches Conti und Testoni[1] dargestellt haben und dem sie folgende Formel zuertheilen:

Es ist unmittelbar ersichtlich, dass bei der üblichen Zersetzung dieses Flavonderivates das 1, 3, 3-Trimethyl-Phlorodiol-2-on entstehen muss. Leider ist uns bisher die Darstellung des Stoffes von Conti und Testoni nicht gelungen, aber wir haben die Hoffnung noch nicht aufgegeben, auch hierüber bald berichten zu können.

Die in der Abhandlung I[2] besprochene auffallende Erscheinung einer Kernmethylierung des phloroglucincarbonsauren Silbers bei der Einwirkung von Jodmethyl veranlasste uns, dieser Reaction nachzugehen und sie bei dem Silbersalze der Malonsäure und der β-Resorcylsäure genauer studieren zu lassen. Wie aus dem experimentellen Theil ersehen werden kann, hat Herr Dr. Batscha in beiden Fällen eine wenn auch minimale Kernmethylierung nachweisen können.

---

[1] Gaz. chim. ital., 31, I, 73.

[2] Monatshefte für Chemie, XXII, 215.

I. Über ein neues unsymmetrisches Trimethylphloroglucin von Dr. Karl Eisenstein.

Die Darstellung des Monoätheresters der Dimethylphloroglucincarbonsäure wurde auf die von Graetz beschriebene Weise durch Behandlung der Carbonsäure mit Diazomethan ausgeführt. Es wurde hiebei der Carbonsäureester nicht isoliert, sondern das Reactionsproduct sofort einer weiteren Behandlung mit Diazomethan unterzogen. Die Bildung des Esters aus dem Silbersalze der Carbonsäure mit Jodmethyl erwies sich nach meinen Erfahrungen weder als absolut verlässlich noch als vortheilhaft, da die Ausbeuten bisweilen schlecht sind und es dabei, wie es scheint, wesentlich auf die Reinheit des Silbersalzes ankommt. Jedenfalls ist die sicher und glatt verlaufende Esterificierung mit Diazomethan entschieden vorzuziehen.

Die Alkylierung des Ätheresters wurde mit Natriummethylat und Jodmethyl vorgenommen. 4 *g* Natrium, entsprechend 2 Atomen, wurden in Methylalkohol gelöst, nach dem Erkalten 20 *g* des Ätheresters (ebenfalls in methylalkoholischer Lösung) und 40 *g* Jodmethyl hinzugefügt und mehrere Stunden erhitzt, bis eine vollkommen neutrale Reaction constatiert werden konnte. Nach Abdestillieren des überschüssigen Alkohols und Jodmethyls wurde die zurückbleibende Flüssigkeit mit alkoholischem Kali in der Kälte deutlich alkalisch gemacht, hierauf mit Wasser verdünnt und ausgeäthert, wodurch eine Trennung in einen Kali unlöslichen *(A)* und einen löslichen *(B)* Theil bewirkt wurde.

Aufarbeitung von A.

Dieser in Äther aufgenommene Theil blieb nach dem Abdestillieren desselben als leichtflüssiges helles Öl zurück, welches im Vacuum bei 15 *mm* Druck zwischen 178 bis 180° C. destillierte. Bei späteren Versuchen, welche im Winter ausgeführt wurden, gelang es, das Product ohne Destillation sofort krystallisiert zu erhalten. Das vorerwähnte Destillat ist dann beim Einimpfen von Krystallen ebenfalls fest geworden und lieferte dasselbe Product. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol wurden schöne weiße Blättchen

vom constanten Schmelzpunkte 49 bis 50° erhalten. Nachfolgende Analysen charakterisierten den Körper als Trimethyläther des Dimethylphloroglucincarbonsäureesters (1, 2, 3, 4, 6-Pentamethyl-Phlorotriol-5-Säuremethylester).

I. 0·1980 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·4434 *g* Kohlensäure und 0·1227 *g* Wasser.

II. 0·1700 *g* Substanz (vacuumtrocken) gaben nach Zeisel 0·6299 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6(CH_3)_2COOCH_3(OCH_3)_3$
	I	II	
C	61·08	—	61·41
H	6·89	—	7·08
OCH_3	—	48·87	48·88

1, 2, 3, 4, 6-Pentamethyl-Phlorotriol-5-Säure.

4 *g* Triätherester wurden mit der $1^1/_2$fachen theoretischen Menge Kali in methylalkoholischer Lösung 3 Stunden lang gekocht. Nach Abdestillieren des Alkohols und Verdünnen mit Wasser blieb noch unveränderter Ester ungelöst zurück. Von diesem wurde durch Ausäthern getrennt, die Flüssigkeit hierauf mit Schwefelsäure angesäuert und die ausgeschiedene Carbonsäure in Äther aufgenommen. Aus Benzol umkrystallisiert erhielt man eine Substanz, die constant zwischen 125 und 126° C., und zwar auffallenderweise ohne Zersetzung schmilzt. Überhaupt zeichnet sich diese Säure im Gegensatz zu den übrigen Phloroglucincarbonsäuren durch ihre größere Beständigkeit aus. Während bei der Dimethylphloroglucincarbonsäure selbst, sowie bei dem Monoäther derselben ein Erhitzen des Esters mit überschüssigem Kali genügt, um die Carboxylgruppe abzuspalten und bereits beim Kochen der Carbonsäure mit Wasser der Äther erhalten werden konnte, zeigt die Triäthersäure des Dimethylphloroglucins ein hievon abweichendes Verhalten. Ich erhielt einerseits beim Erhitzen ihres Esters mit überschüssigem Kali noch unverändertes Product zurück, anderseits wurde selbst bei anhaltendem Kochen der Säure

mit Wasser keine Kohlensäure abgespalten und die Säure quantitativ zurückgewonnen. Dasselbe Resultat ergab sich, wie im folgenden beschrieben werden wird, bei der Diäthersäure des Dimethylphloroglucins. Durch diese Beobachtungen verliert die Regel, dass die Carboxylgruppe in den Carbonsäuren der Phloroglucine relativ unbeständig und leicht abspaltbar sei, ihre allgemeine Giltigkeit.

Die Säure ist in heißem Wasser löslich und scheidet sich in der Kälte in Nadeln aus. 2 *g* Carbonsäure wurden mit Wasser 3 Stunden gekocht, wobei vollständige Lösung eintrat. Die durch Ausschütteln mit Äther gewonnene Substanz wurde als unveränderte Carbonsäure identificiert.

I. 0·1685 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferten nach Zeisel 0·4927 *g* Jodsilber.

II. 0·1934 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·4285 *g* Kohlensäure und 0·1135 *g* Wasser

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6(CH_3)_2COOH(OCH_3)_3$
	I	II	
OCH_3	38·58	—	38·75
C	—	60·42	60·00
H	—	6·52	6·66

Dimethylphloroglucintrimethyläther (1, 2, 3, 4, 6-Pentamethylphlorotriol).

Um von der eben beschriebenen Carbonsäure zu dem Dimethylphloroglucintriäther zu gelangen, wurde dieselbe einer Vacuumdestillation unterworfen. Sie gieng unter deutlicher Kohlensäureentwickelung bei ungefähr 190 bis 200° (Außentemperatur) über und erstarrte in der Vorlage krystallinisch. Das Destillat war jedoch nicht einheitlich und enthielt noch ungefähr die Hälfte unveränderter Carbonsäure. Es wurde daher mit Alkali behandelt, die in Kali unlösliche Partie in Äther aufgenommen und der nach dem Abdestillieren entstandene krystallinische Rückstand mehrmals aus verdünntem Methylalkohol bis zum constanten Schmelzpunkte 61° umkrystallisiert.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

I. 0·1788 *g* Substanz (vacuumtrocken) ergaben 0·6343 *g* Jodsilber nach Zeisel.

II. 0·1973 *g* Substanz (vacuumtrocken) ergaben 0·4899 *g* Kohlensäure und 0·01402 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6(CH_3)_2H(OCH_3)_3$
OCH_3	46·80	—	47·44
C	—	67·71	67·35
H	—	7·89	8·16

Aufarbeitung von B.

In die vom Kaliunlöslichen getrennte, wässerige Flüssigkeit wurde solange Kohlensäure eingeleitet, bis sich mit Phenolphtaleïn keine Reaction zeigte. Es wurde eine beträchtliche Menge einer Substanz ausgefällt, die durch Ausäthern abgeschieden und, wie im nachfolgenden gezeigt wird, größtentheils als Diätherester identificiert werden konnte. Die Flüssigkeit, welche jetzt noch jene sauren Bestandtheile enthielt, die durch Kohlensäure nicht fällbar sind, wurde hierauf mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sich eine ölige Substanz abschied, die in Äther aufgenommen wurde. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl, welches nach langem Stehen wohl einige wenige Krystalle ansetzte, jedoch nie vollkommen fest erhalten werden konnte. Ich versuchte nun einen Theil des Öles zu destillieren. Die Hauptmenge der Substanz zeigte sich jedoch als undestillabel, und nur ein geringer Theil sublimierte bei einer Ölbadtemperatur von ungefähr 200° in weißen Krystallen in die Vorlage. Diese übersublimierte Substanz war noch mit öligen Bestandtheilen versetzt und wurde auf Thonplatten gestrichen, mit Äther mehrmals befeuchtet, wobei das Öl in die Platte eingesaugt wurde, hierauf in Methylalkohol gelöst, Äther zugesetzt und langsam verdunsten gelassen. Der Körper krystallisierte in weißen glänzenden Nadeln, die den Schmelzpunkt 179 bis 180° zeigten. Dasselbe Product erhielt ich auch, wenn das ursprüngliche Öl öfters mit Äther angerührt

wurde, wobei sich nach längerem Stehen eine Krystallmasse absetzte. Die Ausbeute war in beiden Fällen sehr schlecht, und eignen sich diese Verfahren daher keineswegs zur Darstellung dieser Verbindung. Sie sind aber deshalb wichtig und interessant, weil sie das vollkommen analoge Verhalten dieser Verbindung und des Filicinsäureäthers documentieren.

Auf rationellere Weise und mit besserer Ausbeute stellte ich den Körper auf folgende Weise dar: Das ursprüngliche Öl wurde mit Wasser versetzt und zum Kochen erhitzt. Nach kurzer Zeit wurde ein Theil der Substanz fest, während das Wasser sich durch in Lösung gegangenes Öl gelb färbte. Bei genügendem Wasserzusatz gieng die gesammte Substanz in Lösung. Es wurde von wenig zurückgebliebenen Verunreinigungen filtriert, hierauf abkühlen gelassen. In der Kälte schied sich nun die Substanz in feinen weißen Krystallen aus, welche abgesaugt und mit Äther nachgewaschen wurden.

Diese Methode kam in Anwendung, weil im ursprünglichen Reactionsproduct eine Carbonsäure vermuthet wurde, welche durch Abspalten von Kohlensäure die Substanz vom Schmelzpunkte 179 bis 180° liefern sollte. Sie ergab ein in qualitativer und quantitativer Beziehung besseres Resultat, obwohl die Voraussetzung sich als unrichtig erwies, indem beim Aufkochen mit Wasser keine Kohlensäure nachgewiesen werden konnte.

Nach mehrmaliger Umkrystallisierung des Körpers wurde ein analysenreines Product erhalten, welches den constanten Schmelzpunkt 179 bis 180° C. zeigte. Durch nachfolgende Analysen wurde der Körper als Monoäther eines Trimethylphloroglucins charakterisiert, und kann derselbe mit Rücksicht auf die bereits hervorgehobenen Umstände als ein

1, 2, 3, 3-Tetramethyl-Phlorodiol-4-on

angesehen werden.

I. 0·1961 *g* Substanz (vacuumtrocken) ergaben nach Zeisel 0·2590 *g* Jodsilber.

II. 0·1494 *g* Substanz (vacuumtrocken) ergaben nach Zeisel 0·1916 *g* Jodsilber.

III. 0·200 *g* Substanz, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·4832 *g* Kohlensäure und 0·1442 *g* Wasser.



In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H(CH_3)_3OCH_3(OH)O$
	I	II	III	
OCH_3	17·42	16·92	—	17·03
C	—	—	65·89	65·93
H	—	—	8·01	7·69

Die wässerige Lösung, aus welcher sich die Substanz ausgeschieden hatte, blieb hellgelb gefärbt und wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ als Rückstand eine beträchtliche Menge eines Öles, welches beim nochmaligen Kochen mit Wasser in Lösung gieng, aber keine Krystalle mehr ausschied. Die Zusammensetzung dieses Öles, welches in erheblicher Menge bei der Alkylierung entsteht, konnte nicht ermittelt werden, da es auf keine Weise zum vollkommenen Krystallisieren gebracht werden konnte und auch Versuche, Derivate herzustellen, resultatlos blieben.

Der Trimethylphloroglucinmonoäther bildet sich in ungefähr 15procentiger Ausbeute. Aus 20 *g* Ätherester wurden erhalten 6 *g* Trimethylätherester, 5 *g* kalilösliches, durch Kohlensäure fällbares Product (Gemisch von Diätherester und unverändertem Monoätherester) und 9 *g* kalilösliches Öl, welches durch Kohlensäure nicht abgeschieden wurde. Von letzteren 9 *g* wurden 3 *g* als Trimethylphloroglucinmonoäther isoliert.

Die Substanz ist in Äther beinahe ganz unlöslich und sehr gut krystallisiert, färbt sich jedoch nach längerer Zeit etwas gelblich und scheint bloß die Gegenwart des oben beschriebenen Öles, welches gewissermaßen als Lösungsmittel wirkt, ihre ursprüngliche schlechte Krystallisationsfähigkeit und leichte Löslichkeit in Äther zu verursachen.

1, 3, 3-Trimethyl-Phlorodiol-4-on.

1·5 *g* Trimethylphloroglucinäther wurden mit 15 cm^3 Jodwasserstoffsäure eine halbe Stunde lang gekocht, hierauf wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ, nachdem er mit Bisulfit gewaschen worden war, nach dem Abdestillieren eine Substanz, die, aus Methylalkohol umkrystallisiert, den constanten Schmelzpunkt 180 bis 181° zeigte.

Der Körper ist in Äther und Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Eine wässerige Natriumcarbonatlösung wird unter Entwickelung von Kohlensäure zersetzt. Die nachfolgende Analyse identificierte den Körper als Trimethylphloroglucin.

0·2000 *g* Substanz ergaben 0·4722 *g* Kohlensäure und 0·1288 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_3(OH)_2O$
C	64·39	64·28
H	7·16	7·14

Im Anschlusse daran sollen einige Beobachtungen mitgetheilt werden, die beim bekannten Tetramethylphloroglucin (1,1,3,3-Tetramethyl-Phlorodion-6-ol) gemacht wurden.

Das Tetramethylphloroglucin zeigt saure Eigenschaften, indem es aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure nicht gefällt wird. Mit Alkohol und Salzsäure lässt es sich nicht esterificieren, wohl aber bildet sich, wie vorauszusehen war, der Monomethyläther glatt bei der Alkylierung mit Jodmethyl und Kali. Die Verseifung des Monomethyläthers geht bereits vollkommen mit alkoholischem Kali vor sich. Im Punkte der Nichtausfällbarkeit durch Kohlensäure zeigt sich also ein vollkommen analoges Verhalten mit dem unsym. Trimethylphloroglucin. Hingegen konnte der Äther des unsymmetrischen Trimethylphloroglucins durch Alkali nicht verseift werden. Versuche zur Alkylierung mit Alkohol und Salzsäure und Kali und Jodalkyl konnten vorläufig beim Trimethylphloroglucin wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden.

3 *g* Tetramethylphloroglucinmonomethyläther vom Schmelzpunkte 64° wurden mit 1 *g* Kali und 30 *g* absoluten Alkohol mehrere Stunden erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Alkohols und Zusatz von Wasser wurde Kohlensäure eingeleitet, bis mit Phenolphtalein keine Rothfärbung eintrat. Hierauf wurde mit Äther ausgeschüttelt, wobei jedoch nichts in den Äther gieng. Die angesäuerte Lösung wurde abermals mit Äther extrahiert, aus welchem nach dem Abdestillieren eine Substanz zurückblieb, die bei 190° schmolz und als Tetramethylphloroglucin identificiert werden konnte.

Nachdem ein Versuch, das Tetramethylphloroglucin mit Alkohol und Salzsäure zu esterificieren, erfolglos geblieben war, wurden 3 *g* der Substanz in alkoholischer Lösung mit 2·5 *g* Kali und 10 *g* Jodmethyl 6 Stunden lang erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Alkohols wurde die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, und das aus diesem gewonnene Product mehrmals aus Petroläther umkrystallisiert, aus welchem man große tafelförmige Krystalle erhielt. Sie hatten den Schmelzpunkt 64° und erwiesen sich als Tetramethylphloroglucinmonomethyläther.

Es erübrigt nur noch, einige Angaben hinzuzufügen über die Substanz, welche, wie bereits erwähnt, beim Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung sich ausgeschieden hatte und als

1, 2, 3, 4-Tetramethyl-Phlorotriol-5-Carbonsäuremethylester

erkannt wurde.

Die mit Kohlensäure ausgefällte Substanz wurde in Äther aufgenommen und hinterblieb nach dem Abdestillieren desselben als Öl, welches bald krystallinisch erstarrte. Die Krystallmasse, mit Methylalkohol in der Kälte angerührt, blieb zum größten Theil ungelöst und erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial. Beim Einengen der methylalkoholischen Lösung schied sich noch eine geringe Menge desselben ab. Bei Zusatz von Wasser krystallisierte aus der mit Eis gekühlten Lösung ein Körper in weißen Nadeln aus, der nach mehrmaliger Umkrystallisation den constanten Schmelzpunkt 50 bis 51° C. zeigte. Die nachfolgende Analyse charakterisierte den Körper als Diätherester der Dimethylphloroglucincarbonsäure.

0·1876 *g* Substanz (vacuumtrocken) lieferten 0·5492 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_2COOCH_3(OCH_3)_2OH$
OCH_3	38·61	38·72

1, 2, 3, 4-Tetramethylphlorotriol-5-Carbonsäure.

2 *g* Diätherester in methylalkoholischer Lösung wurden mit 1·1 *g* KOH versetzt und längere Zeit zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Methylalkohols und Zusatz von Wasser wurde Kohlensäure eingeleitet, bis mit Phenolphtaleïn keine Rothfärbung mehr auftrat, wobei noch unveränderter Ester ausfiel. Die von diesem durch Ausäthern getrennte Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert, die ausgeschiedene Carbonsäure in Äther aufgenommen und aus Methylalkohol bis zum constanten Schmelzpunkte 125° umkrystallisiert. Die Säure schmilzt unzersetzt und spaltet beim Erhitzen mit Wasser keine Kohlensäure ab. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0·1364 *g* Substanz (vacuumtrocken) lieferten nach Zeisel 0·2890 *g* Jodsilber.

II. 0·1975 *g* Substanz (vacuumtrocken) lieferten 0·4207 *g* Kohlensäure und 0·1098 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6(CH_3)_2COOH(OCH_3)_2OH$
	I	II	
OCH_3	27·95	—	27·88
C	—	58·09	58·40
H	—	6·18	6·19

Den Dimethylphloroglucindimethyläther konnte ich wegen Mangel an Material nicht herstellen.

II. Über Kernmethylierung bei der Einwirkung von Jodalkyl auf die Silbersalze organischer Säuren von Dr. Bernhard Batscha.

Bei der Behandlung des phloroglucincarbonsauren Silbers mit Jodmethyl erhielt man, wie Altmann[1] nachwies, neben Phloroglucincarbonsäureester freie Carbonsäure und Dimethylphloroglucincarbonsäureester. Ebenso ließ sich die Kernmethylierung von Graetz[2] beim Silbersalz der Monomethylphloroglucincarbonsäure constatieren. Obwohl in der

[1] Monatshefte für Chemie, XXII, 217.

[2] Ebenda, XXIII, 106.

Literatur vereinzelte ähnliche Beobachtungen bereits vorliegen, hat es sich doch empfohlen, diese Reaction zu verfolgen, und ich habe daher dieselbe in zwei Fällen mit besonderer Berücksichtigung der eventuell entstehenden homologen Ester genauer studiert. Die für diesen Zweck gewählten Silbersalze waren die der Malonsäure und der β-Resorcylsäure. Bei beiden Verbindungen konnte die Bildung homologer Substanzen nachgewiesen werden, allerdings in so außerordentlich geringer Menge, dass sie sonst sehr leicht hätte übersehen werden können. Die Reaction scheint also bei Körpern, welche zur Kernmethylierung geeignet sind, qualitativ immer stattzuhaben, obwohl sie anderseits bei dem Silbersalze der Phloroglucincarbonsäure in quantitativer Beziehung exceptionell verläuft, insofern als die Menge des homologen Esters in diesem Falle sogar überwiegt.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Malonsäure.

Das Silbersalz wurde aus dem Kalisalz durch Umsetzung mit Silbernitrat dargestellt und der Einwirkung von Jodmethyl einige Stunden hindurch überlassen. Hierauf wurde das überschüssige Jodmethyl abdestilliert, der Rückstand mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit einer Lösung von Natriumbicarbonat geschüttelt, wobei die freie Malonsäure in das letztere gieng und durch Ansäuern der Bicarbonatlösung und Ausschütteln mit Äther gewonnen wurde. Es zeigte sich nun, dass nur eine sehr geringe Menge von freier Säure sich zurückgebildet hatte, wiewohl ich 75 *g* Silbersalz verwendete. Dieser Umstand ließ den Schluss zu, dass nur wenig vom methylierten Malonsäureester entstanden sein konnte. Die Aufarbeitung des aus der ätherischen Lösung gewonnenen Productes, welches in der Hauptsache aus Malonsäureester bestand, geschah in der Weise, dass es durch Baryumhydroxyd verseift wurde. In das Reactionsgemisch wurde Kohlensäure unter Erhitzen eingeleitet so lange, bis neutrale Reaction zu bemerken war, die heiße Lösung von kohlensaurem Baryum und ungelöstem malonsauren Baryum abfiltriert und das Filtrat eingeengt. Zunächst scheidet sich malonsaures Baryum aus. In der Lösung

befindet sich ebenfalls das genannte Salz, daneben musste aber auch das isobernsteinsaure Baryum vorhanden sein, da aus den ausgezeichneten Löslichkeitsbestimmungen, die Miczynski[1] bezüglich des malonsauren Baryums und des methylmalonsauren Baryums anstellte, hervorgeht, dass letzteres Salz namentlich bei höherer Temperatur viel löslicher ist. Durch wiederholtes Auslaugen mit heißem Wasser und durch Umkrystallisieren gelang es, das isobernsteinsaure Baryum rein zu erhalten. Das aus Wasser in feinen verfilzten Nädelchen erhaltene Product wurde im Exsiccator über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebracht und analysiert.

0·1775 *g* Substanz gaben 0·1433 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_4H_4O_4Ba+2H_2O$	$C_3H_2O_4Ba+2H_2O$
Ba.........	47·52	47·47	49·89

Das Resultat der Analyse beweist, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl auf malonsaures Silber Isobernsteinsäureester entstanden ist.

Da die Differenz im Baryumgehalte des malonsauren und isobernsteinsauren Baryums nicht sehr groß ist und weiterhin mit der Möglichkeit gerechnet werden musste, dass bei der geringen Substanzmenge — aus 50 *g* der Baryumsalze konnten nur 0·3 *g* leichter lösliches Product isoliert werden — eine vollständige Reinigung des letzteren nicht gelingen könnte, wurden vergleichende Krystallisationsversuche unter genau den gleichen Bedingungen mit unserem Product, mit reinem malonsauren und reinem isobernsteinsauren Baryum vorgenommen und auch hiebei die Identität der Substanz mit dem isobernsteinsauren Baryum constatiert.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der β-Resorcylsäure.

Die Untersuchung bezüglich des Silbersalzes der β-Resorcylsäure ergab viel größere Schwierigkeiten. Wohl konnte nach

[1] Monatshefte für Chemie, VII, 261, 271.

der Einwirkung von Jodmethyl die Zurückbildung freier Säure constatiert werden, doch war die Menge derselben gegenüber dem angewendeten Silbersalz sehr klein. Zufolge dessen muss auch hier die Kernsubstitution nur in sehr geringer Menge eingetreten sein. Die Analyse des Silbersalzes sei hinzugefügt.

0·366 *g* Substanz ergaben 0·1520 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5O_4Ag$
Ag	41·53	41·35

Wie bei der Malonsäure wurde auch hier das Silbersalz mehrere Stunden hindurch der Einwirkung von Jodmethyl überlassen. Das mit Äther extrahierte Product wurde mit einer wässerigen Bicarbonatlösung geschüttelt, die die zurückgebildete freie Säure der ätherischen Lösung entzog. Im Äther hinterblieb der β-Resorcylsäuremethylester sammt dem Nebenproducte. Die weitere Aufarbeitung geschah auf folgende Weise.

Etwa 65 *g* des rohen β-Resorcylsäuremethylesters wurden aus Methylalkohol umkrystallisiert. Aus den Laugenproducten wurde dann durch wiederholtes Auskochen mit Wasser unter Anwendung eines Rückflusskühlers der β-Resorcylsäureester entfernt, wobei eine kleine Quantität eines sichtlich schwerer löslichen Körpers zurückblieb; wurde dieser durch große Menge Wasser in Lösung gebracht, so schieden sich zuerst kleine Tröpfchen ab, um die sich dann feine Nädelchen gruppierten. Nach dem Trocknen im Vacuum zeigte diese Substanz einen Schmelzpunkt 118 bis 120°. Da schon früher die Beobachtung gemacht worden war, dass etwas mit Wasserdämpfen Flüchtiges vorhanden ist, wurde die Substanz im Dampfstrome destilliert, und thatsächlich gieng eine kleine Menge eines öligen Körpers über, der nicht weiter untersucht werden konnte. Die Hauptmenge der Substanz jedoch blieb zurück und zeigte nun nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und Trocknen im Vacuum den Schmelzpunkt 126 bis 128°. Dieselbe ist wesentlich schwerer löslich in heißem Wasser als der Resorcylsäureester und scheidet sich beim Erkalten in feinen, seidenartigen, langen Nädelchen aus. Die Ausbeute betrug 0·35 *g*.

Der Körper wurde der Analyse unterzogen und ergab die folgenden Resultate:

I. 0·1990 *g* Substanz lieferten 0·4319 *g* Kohlensäure und 0·0976 *g* Wasser.
II. 0·1502 *g* Substanz lieferten nach Zeisel 0·1905 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_9H_{10}O_4$	$C_8H_8O_4$
C	59·19	—	59·30	57·14
H	5·44	—	5·49	4·76
CH_3O	—	16·74	17·02	18·45

Aus diesen Zahlen scheint hervorzugehen, dass in der That der Ester einer homologen Resorcylsäure vorliegt.

Über die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Methyläthylakroleïn

von

Arthur v. Lenz.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. December 1902.)

Auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Ad. Lieben unternahm ich den Versuch, Methyläthylakroleïn[1] der Condensation zu unterwerfen.

Als Condensationsmittel benützte ich alkoholisches Kali, und zwar eine circa 6procentige wasserfreie Lösung, die ich mir frisch bereitet hatte. Ich gieng derart vor, dass ich das Condensationsmittel sowohl im Überschusse, als auch in kleinerer als berechneter Menge dem Methyläthylakroleïn zusetzte, um den Einfluss der Menge des zugesetzten Condensationsmittels auf den Aldehyd zu beobachten.

20 *g* Methyläthylakroleïn vom Siedepunkte 137°, aus Propionaldehyd nach Angabe von Hoppe[2] frisch bereitet, wurden mit 96·75 *g* einer 5·9procentigen absolut alkoholischen Kalilösung im Verhältnisse von zwei Molecülen Methyläthylakroleïn zu einem Molecül Kali versetzt. Schon nach Verlauf von einigen Minuten trat eine intensive Verfärbung ein (roth bis rothbraun), wobei sich die Temperatur auf circa 30° erhöhte. Diese geringe Wärmezunahme ließ mich von einer Kühlung absehen. Das Reactionsgemenge wurde nun durch drei Tage in einem wohl-

[1] Monatshefte für Chemie, 4, S. 10.

[2] Monatshefte für Chemie, 9, S. 637.

verschlossenen Gefäße sich selbst überlassen, und nach Ablauf dieser Zeit orentierte ich mich über den dermaligen Stand der Einwirkung. Durch Titration fand ich, dass in 5 *cm*³ des Gemenges 0·1348 *g* Kali verbraucht waren. Nach weiteren 24 Stunden konnte ich mich überzeugen, dass keine Veränderung mehr eingetreten war, und ich musste nun annehmen, dass die Reaction schon beendet sei, wiewohl die Flüssigkeit noch merklich den charakteristischen Geruch des Methyläthylakroleïn zeigte. Das Gemenge wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und die Base mit Kohlensäure gesättigt, wobei sich eine ölartige, specifisch schwerere Flüssigkeit von dunkelgelber Farbe abschied. Nach Abdestillieren des Alkohols im Vacuum wurde dieselbe mit Äther behandelt. Auf diese Art war die Trennung der neutralen Producte von den eventuellen Säuren bewerkstelligt, welch letztere als Kalisalz in wässeriger Lösung sein mussten.

Das Säureproduct.

Die wässerige Lösung des Kalisalzes der bei der Condensation entstandenen Säure, vielleicht der Methyläthylakrylsäure, wurde durch Abdampfen concentriert und mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert; die sich als Öl abscheidende Säure wurde in Äther in Lösung genommen und zur vollkommenen Reinigung der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die mit den Dämpfen flüchtigen Producte wurden ausgeäthert und nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei gewöhnlichem Drucke fractioniert. Der Siedepunkt liegt bei 213°.

Bei der Analyse gaben:

0·3204 *g* Substanz 0·7429 *g* CO_2 und 0·2549 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Auf $C_6H_{10}O_2$ berechnet
C.........	63·23	63·11
H..	8·917	8·85

Die erhaltene Säure ist daher die Methyläthylakrylsäure. Sie wurde durch Kochen mit kohlensaurem Kalke in das

Kalksalz verwandelt; es gaben 0·7196*g* wasserfreies Salz beim Glühen 0·1546*g* CaO, das ist 21·4%.

Theorie für $(C_6H_9O_2)_2Ca = 21 \cdot 04\%$ CaO.

Die neutralen Producte.

Die ätherische Lösung wurde mehreremale mit Wasser durchgeschüttelt, um sie von dem noch anhaftenden Alkohol möglichst zu befreien, und über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem der Äther entfernt worden war, wurde das Product der fractionierenden Destillation unterworfen, und zwar im Vacuum, da bei gewöhnlichem Drucke heftige Zersetzung eintrat. Bei der Destillation erhielt ich, abgesehen von dem Verlaufe, der unverändertes Methyläthylakroleïn enthielt, und dem harzigen Rückstande, zwei Fractionen, die innerhalb 165—170° (Hauptmenge 168°) und innerhalb 198—205° bei 11 *mm* Druck übergiengen. Nach einiger Zeit erstarrte die Fraction von 165—170°, die ursprünglich als honiggelbes, dickflüssiges Öl übergegangen war, zu einem krystallinischen Brei, während die höhere Fraction, eine zähe, dunkelgelbe Masse, keine Veränderung erlitt. Der Menge nach standen diese beiden Fractionen im Verhältnisse von 1 : 1; die Zwischenfractionen waren so gering, dass ich davon absehen konnte, sie weiter zu behandeln.

Die Fraction von 165 bis 170°, sub 11 *mm* Druck.

Die in der Vorlage vollständig erstarrte Fraction hatte einen intensiven pfefferminzartigen Geruch und ließ sich aus heißem Petroläther schön auskrystallisieren. Die langen, farblosen Krystalle zeichneten sich durch ihre leichte Löslichkeit aus und waren in Benzol, Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Eisessig etc. sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 89·5°.

Bei der Analyse gaben:

0·1319 *g* Substanz 0·3516 *g* CO_2 und 0·1298 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Für $C_{12}H_{22}O_2$ berechnet
C	72·7	72·65
H	11·031	11·21

Moleculargewichtsbestimmungen.

Bei der Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergaben 0·0190*g* Substanz 141·5*mm* (Paraffinöl) Druckerhöhung (Heizflüssigkeit: Anilin). Das Moleculargewicht daraus berechnet (Constante für Anilin = 1490):

		Auf $C_{12}H_{22}O_2$ berechnet
M	200	198·22

Die kryoskopischen Moleculargewichtsbestimmungen wiesen ebenfalls darauf hin, dass der Körper C_{12} enthält.

Lösungsmittel	Substanz in Gramm	Depression	Moleculargewicht
33·5088*g* Eisessig C = 39	0·1621	0·095	198·597
	0·3158	0·205	180·7533
	0·4876	0·305	186·0671

Es ergibt sich also für den Körper die empirische Formel:

$$C_{12}H_{22}O_2.$$

Der Constitution des Ausgangsproductes gemäß konnten im vorliegenden Körper doppelte Bindungen vorhanden sein. Um die Zahl derselben zu bestimmen, ließ ich Brom in der Kälte auf ihn einwirken. 0·2248*g* Substanz wurden in Chloroform gelöst und unter Kühlung aus einer Brompipette Brom bis zur bleibenden Färbung zugefügt.

Es wurden 0·3413*g* Brom verbraucht.

Auf 100 Theile des erhaltenen Bromids:

	Gefunden	Für vier Atome Brom berechnet
Br	60·21	61·73

Es ergibt sich also, dass der Körper vier Atome Brom addiert, die auf zwei doppelte Bindungen schließen lassen.

Um die Function der Sauerstoffatome festzustellen, versuchte ich den Körper einerseits in ein Oxim und in ein Hydrazon überzuführen, anderseits denselben zu acetylieren. Die ersteren Versuche verliefen resultatlos, und ich konnte die angewendete Substanz nahezu quantitativ zurückgewinnen. Es lag somit weder ein Keton, noch ein ketonartiger Körper vor. Die Resultate bei der Acetylierung hingegen ließen mich den Körper als ein Glycol erkennen.

Acetylierung.

Ungefähr 3·5 *g* Substanz wurden mit 15 *g* frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und mit 4 *g* entwässertem Natriumacetat in einem geschlossenen Rohre auf 160° erhitzt. Nach fünf Stunden schien die Einwirkung vollendet zu sein und auf der Oberfläche zeigte sich eine dunkelgelbe ölige Schichte. Der Inhalt des Rohres wurde in Wasser aufgenommen und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Das Acethylproduct wurde mit Äther erschöpfend ausgezogen und über Chlorcalcium getrocknet. Nachdem der Äther vollständig entfernt war, fractionierte ich diesen Körper, der, von einem minimalen Verlaufe abgesehen, zwischen 166—170° bei einem Drucke von 13 *mm* übergieng.

Bei der Analyse gaben:

I. 0·1196 *g* Substanz 0·2991 *g* CO_2 und 0·1031 *g* H_2O.
II. 0·1306 *g* Substanz 0·3256 *g* CO_2 und 0·1077 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Auf das Diacetat berechnet für
	I.	II.	
C	68·2	68·	68·08
H	9·66	9·24	9·30

Um einen weiteren Beweis für den Eintritt der beiden Acetylgruppen zu erhalten, wurden 1·2799 *g* des Acetylproductes mit 50 cm^3 alkoholischer Natronlauge (Titer: 0·0745) in einem Silberkolben am Rückflusskühler mehrere Stunden zum Sieden erhitzt und gleichzeitig Wasserstoff hindurchgeleitet. Das unverbrauchte Alkali wurde mit $^1/_5$ normal Salzsäure (Factor 1·04) zurücktitriert. Beim Titrieren zeigte es sich, dass

0·3591 *g* Alkali verbraucht waren, welche 0·38579 *g* Acetyl entsprechen.

Verbrauch an NaOH:

Gefunden	Berechnet
0·3591 *g*	0·3619 *g*

In 100 Theilen:

	Gefunden	Für zwei Acetylgruppen berechnet
Acetyl	30·142	30·49

Es ergibt sich also, dass zwei Acetylgruppen eingetreten sind, welche das Vorhandensein von zwei freien Hydroxylgruppen bedingen. Diese charakterisieren den Körper als ein Glycol.

Die Fraction innerhalb 198 bis 205° sub 11 *mm* Druck.

Diese Fraction gieng, wie ich oben erwähnte, als dunkelgelbe zähe Masse über, die einen intensiven Geruch nach Kampfer hatte. Hinsichtlich der Löslichkeit zeigte dieser Körper das gleiche Verhalten wie das Glycol, er löste sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform etc.

Bei der Analyse gaben:

0·2202 *g* Substanz 0·5938 *g* CO_2 und 0·1982 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Für $C_{18}H_{30}O_3$ berechnet
C	73·54	73·4
H	10·09	10·3

Bei der Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn gaben 0·0105 *g* Substanz 43·5 *mm* (Paraffinöl) Druckerhöhung: (Heizflüssigkeit: Benzolsäureamylester). Das Moleculargewicht daraus berechnet sich (Constante für Benzolsäureamylester = 1232):

		Für $C_{18}H_{30}O_3$ berechnet
M	297·62	294·3

Verseifung des Körpers.

Mit Rücksicht auf die Resultate, die Brauchbar und Kohn,[1] ferner Rosinger[2] bei ihren Untersuchungen der Einwirkung von Alkali auf Isobutyraldehyd, respective Valeraldehyd gefunden haben, war es naheliegend auch für den vorstehend genannten Körper $C_{18}H_{30}O_3$ eine esterartige Constitution anzunehmen. War diese Annahme richtig, so müsste es der Methyläthylakrylsäureester sein und durch die Verseifung in das Glycol $C_{12}H_{22}O_2$ und die Methyläthylakrylsäure gespalten werden.

Zu diesem Behufe wurden 5 *g* der Substanz mit überschüssigem Alkali (in alkoholischer Lösung) bei gleichzeitigem Hindurchleiten von Wasserstoff durch fünf Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Das neutrale Verseifungsproduct wurde mit Äther ausgezogen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Äthers zeigte es sich, dass die Menge zu gering war, um sie der fractionierenden Destillation im Vacuum zu unterwerfen. Nach dem Einsäen eines Glycolkrystalles erstarrte das Product und ich konnte es durch Umkrystallisieren aus Petroläther rein erhalten.

Bei der Analyse gaben:

0·1126 *g* Substanz 0·2986 *g* CO_2 und 0·1131 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Auf $C_{12}H_{22}O_2$ berechnet
C	72·33	72·65
H	11·26	11·21

Die Schmelzpunktsbestimmung ergab 89·5°.

[1] Monatshefte für Chemie, *19*, 31, 361.

[2] Monatshefte für Chemie, *22*, 545.

In der wässerigen Lösung der Verseifungsproducte, die ich von dem gebildeten Glycole durch Ausziehen mit Äther befreit hatte, musste nun das Kalisalz der Methyläthylakrylsäure enthalten sein.

Die eingeengte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwachsauren Reaction versetzt, wobei sich die Methyläthylakrylsäure als ölige Schichte abschied. Diese zog ich mit Äther aus, trocknete sie über Chlorcalcium und destillierte sie nach Entfernen des Äthers bei gewöhnlichem Drucke. Die Säure gieng innerhalb 210—213° über.

Bei der Analyse gaben:

0·2864 *g* Substanz 0·6616 *g* CO_2 und 0·2274 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Für $C_6H_{10}O_2$ berechnet
C	63·00	63·11
H	8·9	8·85

Zur weiteren Identificierung wurde die Säure in das Calciumsalz verwandelt, welches schöne Krystalle bildete.

Beim Glühen von 0·4431*g* des vom Krystallwasser befreiten Salzes hinterblieben 0·0956*g* CaO, das ist 21·6%.

Theorie für $(C_6H_9O_2)_2Ca$ = 21·04% CaO.

Acetylierung des Körpers.

Da der Ester eine freie Hydroxylgruppe enthalten müsste, wurde versucht, dieselbe durch Acetylieren nachzuweisen.

5*g* der Substanz wurden mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid und mit 5*g* entwässertem Natriumacetat durch sechs Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Der Inhalt des Kolbens wurde im Wasser aufgenommen und mit Natriumcarbonat neutralisiert, wobei sich das Acetylproduct als ölige braune Flüssigkeit abschied. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde es im Vacuum bei 11 *mm* Druck destilliert, wobei es innerhalb 225—232° als honiggelbe zähe Masse übergieng.

Bei der Analyse gaben:

0·4886 *g* Substanz 1·2822 *g* CO_2 und 0·4092 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Auf das Monoacetat $C_{20}H_{32}O_4$ berechnet
C	71·57	71·36
H	9·39	9·61

Da demnach eine Acetylgruppe in das Hydroxyl des Esters eingetreten ist, müssten bei der Verseifung des Acetylderivates zwei Molecüle Alkali verbraucht werden, um die Methyläthylakrylsäure und die Essigsäure abzuspalten.

0·8621 *g* Substanz wurden mit 20 cm^3 alkoholischer Natronlauge (Titer 0·6745) in einem Silberkolben bei gleichzeitigem Hindurchleiten von Wasserstoff am Rückflusskühler erhitzt. Das unverbrauchte Alkali wurde mit $^1/_5$ normal Salzsäure (Factor: 1·04) zurücktitriert, wobei es sich zeigte, dass 0·2092 *g* Alkali verbraucht waren.

Daraus berechnet sich: 0·3658 *g* $= C_2H_3O + C_6H_9O$.

Verbrauch an NaOH.

Gefunden	Berechnet
0·2092 *g*	0·20533 *g*

Bei diesem Condensationsversuche verhielten sich, wie ich anfangs dargelegt habe, die molecularen Mengen des zugefügten alkoholischen Kali zum Aldehyd, wie ein Molecül zu zwei Molecülen. Bei der Condensation in diesem Mengenverhältnisse resultierten neben dem Ester noch das Glycol und die Methyläthylakrylsäure, und es ist die Bildung der beiden letzten Producte auf den Überschuss von Kali zurückzuführen, der auf den entstandenen Ester verseifend einwirkt. Dieser Annahme gemäß müsste sich bei der Condensation des Methyläthylakrolein nur der Ester bilden, wenn das Kali in geringer Menge zugeführt wird; das Glycol und die Methyläthylakrylsäure hingegen allein, oder wenigstens in vorherrschendem Maße, wenn das Kali in bedeutendem Überschusse zur Einwirkung gelangt.

Meine diesbezüglichen Versuche bewiesen diese Annahme. Ich condensierte zunächst Methyläthylakrolein, indem ich das Mengenverhältnis von einem Molecül alkoholisches Kali zu zehn Molecülen des Aldehydes in Anwendung brachte, und erhielt dabei nur den Ester. Bei einem anderen Versuche ließ ich einen Überschuss von Kali auf den Aldehyd einwirken und führte die Reaction unter gelindem Erwärmen aus. In diesem Falle bildete sich fast ausschließlich das Glycol und die Säure, während nur geringe Mengen unverseiften Esters zurückblieben.

Aus vorstehender Darstellung ergibt sich, dass durch Einwirkung von wenig Kali auf Methyläthylakroleïn lediglich nur der bei circa 200° sub 11 *mm* siedende Ester $C_{18}H_{30}O_3$, durch Einwirkung von viel Kali statt des Esters seine Verseifungsproducte nämlich ein Glycol $C_{12}H_{22}O_2$ und Methyläthylakrylsäure $C_6H_{10}O_2$, endlich bei einem mittleren Verhältnisse von einem Molecül Kali auf zwei Molecüle Methyläthylakroleïn die drei Producte Ester $C_{18}H_{30}O_2$, Glycol $C_{12}H_{22}O_2$ und die Methyläthylakrylsäure $C_6H_{10}O_2$ neben einander erhalten werden.

Der Ester ist polymer mit Methyläthylakrolein und hat das dreifache Moleculargewicht. Seine Formel ist unzweifelhaft: $C_{12}H_{20}(OH)O.CO.C(CH_3):CH.CH_2.CH_3$. Dagegen lässt sich die Constitution des aus dem Ester durch Verseifung entstehenden Glycols $C_{12}H_{22}O_2$ aus den vorstehenden Daten nicht ableiten. Die intermediäre Bildung eines Aldols (aus zwei Molecülen Methyläthylakrolein), aus dem durch Reduction das Glycol hervorgienge, ist in diesem Falle nahezu ausgeschlossen, weil im Methyläthylakrolein das an die Aldehydkette gebundene α-C nicht an Wasserstoff gebunden ist. Eine Aldolverkettung zwischen zwei Aldehydmolecülen wäre in diesem Falle vielleicht in der Weise möglich, dass ein β-C sein H an den Sauerstoff eines zweiten Molecüls Aldehyd abgibt, so dass entstünde: C_2H_5. CH. : $C(CH_3).CH.OH.C(C_2H_5):C(CH_3).CHO$. Eine derartige Annahme ist aber vorläufig durch keine Erfahrung gestützt. Eher könne man eine benzoinartige Condensation für möglich halten: $2\,C_2H_5.CH:C(CH_3).C.H.O = C_2H_5.CH:C(CH_3).CH.(OH)CO.C(CH_3):CH.C_2H_5$, aus welchem Producte durch

Reduction ein Glycol hervorgehen würde. Doch ist eine solche Condensation bei aliphatischen Aldehyden bisher nicht beobachtet worden.

Zur Aufklärung der Constitution des Glycols habe ich noch den folgenden Versuch unternommen:

Die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Glycol.

5 *g* Glycol wurden mit der zehnfachen Menge zwölfprocentiger Schwefelsäure in einem zugeschmolzenen Rohre durch vier Stunden auf 120° erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit schien die Reaction beendet zu sein, und es zeigte sich oberhalb der Schwefelsäure eine dunkelgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich von der Säure scharf abschied. Sie wurde in Äther in Lösung genommen, über Pottasche getrocknet und im Vacuum von 30 *mm* destilliert. Die Hauptmenge gieng als gelblich gefärbte Flüssigkeit innerhalb 115—117° über und hatte einen intensiven Geruch nach Kampfer.

Bei der Analyse gaben:

0·1588 *g* Substanz 0·460 *g* CO_2 und 0·1597 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Auf $C_{12}H_{20}O$ berechnet
C	80·2	79·91
H	11·27	11·21

Der Körper $C_{12}H_{20}O$ entsteht durch Wasserabspaltung aus dem Glycol $C_{12}H_{22}O_2$. Seine Constitution könnte die eines 1-4-Oxides sein, wenn man das Glycol als 1-4-Glycol im Sinne der oben angedeuteden Aldolcondensation auffasst — oder es könnte ein Keton sein, wenn man das Glycol von dem Producte einer benzoinartigen Condensation ableitet. Diese Frage, sowie die damit zusammenhängende nach der Constitution des Glycols, muss ich vorläufig unentschieden lassen.

Am Schlusse meiner Ausführungen angelangt, komme ich einer angenehmen Pflicht nach, indem ich dem Herrn Hofrathe Professor A. Lieben und dem Herrn Docenten Dr. C. Pomeranz für das rege Interesse und die liebenswürdige Unterstützung, welche die Herren meiner Arbeit zutheil werden ließen, meinen verbindlichsten Dank sage.

Über das Ononin

(II. Mittheilung)

von

Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem Laboratorium der Landes-Oberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. December 1902.)

In meiner ersten Mittheilung[1] über das Ononin habe ich gezeigt, dass die übliche Darstellungsweise dieses Glucosides zu keinem einheitlichen Producte führt. Ich fand, dass dem käuflichen Ononin ein zweites Glucosid, das Pseudoononin, beigemengt ist, ja dass dies unter Umständen sogar nahezu ausschließlich darin enthalten sein kann. Aus den Nebenproducten der Ononindarstellung sind ebenfalls noch mehrere neue Stoffe von mir abgeschieden worden, wovon einer, das Glucosid Onon, von mir analysiert und auf sein Verhalten gegen Säuren und Alkalien geprüft wurde.

Die Abhandlung beschäftigte sich ferner mit dem Pseudoononin und dem eigentlichen Ononin.

Ersteres wurde durch Kochen mit Wasser oder rascher mit Barytwasser unter Aufnahme eines Molecüls Wasser in Pseudoonospin übergeführt. Vom Pseudoonospin konnten zwei durch Schmelzpunkt verschiedene isomere Formen erhalten werden, die ineinander übergeführt werden konnten.

Beim eigentlichen Ononin wurde die Spaltung in Onospin und Ameisensäure durch Barytwasser, in Formononetin und Zucker durch verdünnte Säuren durchgeführt und für das Ononin auf Grund seiner Analyse, sowie der der Spaltungs-

[1] Monatshefte für Chemie, XXIII, 1157.

producte die Formel $C_{25}H_{26}O_{11}$ aufgestellt. Ferner wurde gezeigt, dass Ononin durch langandauerndes Erhitzen mit Barytwasser Ononetin, das Spaltungsproduct des Onospins durch verdünnte Säuren liefert. Ononetin, das auch aus Formononetin durch Alkalien erhalten werden kann, unterscheidet sich von letzterem nicht nur dadurch, dass Ameisensäure abgespalten wurde, sondern auch durch den Mehrgehalt der Elemente eines Molecüls Wasser.

Schließlich wurde im Formononetinmolecül eine Hydroxylgruppe durch Acetylierung, eine Methoxylgruppe durch die Methoxylbestimmung nach Zeisel festgestellt; das Acetylformononetin diente auch zur Feststellung des Moleculargewichtes auf ebullioskopischem Wege.

In der vorliegenden Untersuchung des Ononins wurde, nachdem ein Verfahren zur Herstellung eines weitaus reineren Rohononins gefunden worden war, das Hauptaugenmerk zuerst auf die Reindarstellung des Ononetins gelegt. Es zeigte sich hiebei, dass das Verfahren Hlasiwetz' der Gewinnung des Ononetins aus Onospin in ziemlich concentrierter Lösung durch verdünnte Schwefelsäure undurchführbar sei, da hiebei das ausfallende Ononetin das Onospin mit niederreißt und so der Einwirkung der Säure entzieht. Erst in stark verdünnter wässeriger Lösung gelingt die Zersetzung einigermaßen vollständig. Möglicherweise war Hlasiwetz' Ononin isomer mit meinem, worauf auch andere Erscheinungen (zum Beispiel die Eigenschaften des Ononetins) hinweisen würden.

Wenn es nicht auf völlige Reinheit des Ononetins ankommt, erweist sich die Darstellung aus Formononetin als vortheilhafter, da sie bessere Ausbeuten liefert.

Eine Methoxylbestimmung im Ononetin lieferte Werte, die noch mehr von den theoretischen abwichen als bei Formononetin; auch hier konnte theilweise Verharzung nachgewiesen werden.

Behufs völliger Aufklärung der Function der Sauerstoffatome im Ononinmolecüle wurde das Verhalten des Ononetins gegen Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat untersucht. Hiebei zeigte sich, dass je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Substanzen entstehen. Kurze Dauer der Einwirkung liefert vorwiegend Tetraacetylononetin, während

bei längerem Kochen Gemische entstehen, aus denen ein Diacetylproduct isoliert werden konnte, das sich von einer Verbindung ableitet, die sich von Ononetin durch den Mindergehalt eines Moleküls Wasser unterscheidet, so dass bei der Acetylierung auch Wasserabspaltung eingetreten war. Acetylierung des Onospins lieferte ein vollständig acetyliertes Product, ohne dass Wasserabspaltung nachgewiesen werden konnte. Durch Erhitzen von Formononetin mit Natriummethylat und überschüssigem Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr bei 140 bis 150° gelang die Einführung einer Methylgruppe in das Formononetin.

Dieses Methylformononetin gab bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel die zwei Methoxylgruppen entsprechenden Werte, und zwar war das Resultat der Analyse diesmal in Übereinstimmung mit dem theoretischen Werte, während Formononetin und Ononetin ungenaue Resultate (Abweichungen von 1% und mehr) vermuthlich infolge eintretender Verharzung lieferten. Auch in diesem Falle aber war, wie die Analyse des entmethylierten Productes zeigte, der Ameisensäurerest durch die Jodwasserstoffsäure nicht abgespalten worden.

Das Methylformononetin gibt beim Kochen mit Kalilauge unter Abspaltung von Ameisensäure und Aufnahme eines Molecüls Wasser Methylononetin, eine zum Unterschiede von Ononetin in Kalilauge in der Kälte nur schwer lösliche Verbindung.

Es ist dies deshalb auffallend, da die Untersuchung des Ononetins ergab, dass im Methylononetin noch drei Hydroxylgruppen vorhanden sein müssen.

Bei der Kalischmelze gab das Formononetin, neben etwas unzersetztem Ononetin und einer noch nicht näher untersuchten nicht krystallisierbaren Säure, 2-4-Dioxybenzoesäure (β-Resorcylsäure). Das Ononinmolecül enthält demnach zwei Hydroxylgruppen in Metastellung und vermuthlich, benachbart zu einer dieser Hydroxylgruppen, eine kohlenstoffhaltige Seitenkette. Eine Abspaltung von Methyl in dieser Kalischmelze erscheint unwahrscheinlich, da sich eine größere Menge Ononetin unzersetzt erhalten konnte.

Specieller Theil.

Darstellung des Ononins.

Da, wie bereits früher erwähnt, das nach der üblichen Methode erzeugte Ononin nicht rein ist, die Beimengungen überdies nur sehr schwer vom eigentlichen Ononin getrennt werden können, hatte ich mich an die Firma E. Merck in Darmstadt mit der Bitte gewendet, bei der Erzeugung des Ononins die Verwendung des Bleioxydes zu vermeiden und dasselbe nach der von Hlasiwetz[1] angegebenen Methode darzustellen. Genannte Firma, der ich für ihre auch diesmal bewiesene Bereitwilligkeit auch an dieser Stelle danke, theilte mir nun mit, dass Hlasiwetz' Verfahren zu keinem Resultate führe, dass sie aber ein anderes Verfahren gefunden habe, die Verwendung von Bleioxyd zu umgehen. Die mir zur Probe eingesendete Ononinmenge erwies sich thatsächlich als ziemlich reines Ononin, wenigstens waren die schwer zu trennenden Nebenproducte nicht vorhanden.

Ich ersuchte nun die Firma um Herstellung einer größeren Menge Ononin nach dieser Methode und, da das Resultat auch diesmal ein befriedigendes war, nehme ich keinen Anstand mehr, das zur Anwendung gelangte Verfahren Merck's, das dem Hlasiwetz'schen etwas ähnlich ist, mitzutheilen:

»Der in Wasser unlösliche Antheil des Weingeistextractes der Wurzel wird in Weingeist gelöst und die gehörig verdünnte Lösung mit Bleiessig gefällt, aus dem Filtrat der Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernt und im Vacuum zur Sirupdicke eingedampft. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich das Ononin aus; es wird abgepresst und durch Umkrystallisieren gereinigt.«

Das so erhaltene Product enthält außer Ononin nur Onocerin.[2] Diese Beimengung ist aber ohne Einfluss auf die weitere Verarbeitung und braucht deshalb nicht vorher abgeschieden zu werden. Stellt man sich nämlich aus dem Roh-

---

[1] Journal für prakt. Chemie, 65, 419.

[2] Ber. d. d. chem. Ges., XXIX, 2985.

ononin durch Kochen mit Kalilauge vorerst Onospin her, so bleibt das Onocerin als unlöslicher Körper zurück, von dem es durch einfaches Filtrieren getrennt werden kann.

Bei der Zerlegung des Ononins durch verdünnte Schwefelsäure ist allerdings dem Formononetin das Onocerin beigemengt. Die Menge des letzteren war aber so gering, dass beim gemeinsamen Lösen in heißem Alkohol und Abkühlen der Lösung sich reines Formononetin ausschied. Um auch das in der Mutterlauge enthaltene Formononetin zu gewinnen, wurde dieselbe vom Alkohol durch Destillation befreit und aus dem Rückstande das Formononetin durch verdünnte Kalilauge ausgezogen, die das Onocerin ungelöst lässt.

Auch bei dem neuen Verfahren der Ononindarstellung wurden zwei Nebenproducte — ein leichter in Alkohol und ein darin schwerer lösliches — erhalten. Das leichter lösliche Product — an Menge bedeutend geringer als beim früheren Verfahren — habe ich vorläufig nicht weiter untersucht (die Zerlegung in die einzelnen Bestandtheile habe ich bereits in meiner ersten Abhandlung angegeben), das schwerer lösliche besteht aus Onon[1] und Onocerin, wobei letzteres überwiegt.

Eine nach der Bleioxydmethode (dem alten Verfahren) aus der gleichen Ononiswurzel hergestellte Ononinprobe bestand aus Ononin und Pseudoononin, hatte also die gleiche Zusammensetzung wie in früheren Fällen.

Trotzdem also der Einfluss der Darstellungsmethode auf die Zusammensetzung des käuflichen Ononins nachgewiesen erscheint, glaube ich doch auch, dass manche Verschiedenheit durch die Verschiedenheit des Rohmateriales — der Ononiswurzel — bedingt ist. Die Ausbeute an den einzelnen in der Wurzel vorhandenen Stoffen erwies sich nämlich in den verschiedenen Fällen so verschieden, dass diese Annahme nicht von der Hand zu weisen ist.

Darstellung des Ononetins.

Hlasiwetz gibt zur Darstellung des Ononetins folgende Vorschrift:

[1] Hemmelmayr, Monatshefte für Chemie, XXIII, 1162.

Onospin wird in der zehnfachen Menge Wassers heiß gelöst und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure tropfenweise solange versetzt, bis eben eine bleibende Trübung entsteht, worauf es im Sandbade noch einige Stunden auf circa 90° erhitzt wird. Das am Boden angesammelte Öl besteht nach Hlasiwetz' Angabe aus Ononetin, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wird.

Ich war schon gelegentlich meiner ersten Arbeiten über Ononin bei der Durchführung dieses Verfahrens auf derartige Schwierigkeiten gestoßen, dass ich es für kaum möglich halten konnte, dass die genannte Methode überhaupt nennenswerte Ausbeuten liefern könne, man müsste denn annehmen, dass Hlasiwetz' Ononin sich in dieser Beziehung anders verhalten hätte. Dies wäre schon deshalb als möglich anzusehen, da ja auch mein Ononetin bei gleicher Elementarzusammensetzung andere Eigenschaften aufweist als dasjenige, das Hlasiwetz in Händen hatte.

Nach meinen Erfahrungen reißt nämlich das ölig ausfallende Ononetin das gesammte Onospin mit zu Boden, und das sich ausscheidende Öl besteht aus sehr wenig Ononetin und der Hauptsache nach aus Onospin. Selbst bei bedeutend größerer Verdünnung findet dies noch theilweise statt, wie folgender Versuch lehrt.

1 *g* Onospin wurde in 250 cm^3 heißen Wassers gelöst und mit 8 cm^3 Normalschwefelsäure im Wasserbade erhitzt (der Kolben tauchte ins kochende Wasser ein, hatte also sicherlich mehr als 90° Temperatur). Am Boden hatte sich eine ölige Flüssigkeit angesammelt, die allmählich krystallinisch erstarrte; die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit enthielt größere Mengen Zucker.

Die abgeschiedenen Krystalle wurden in verdünntem Alkohol heiß gelöst; beim Erkalten trat anfangs Ausscheidung eines Öles ein, das später krystallinisch wurde. Der Krystallkuchen wurde nun mit wenig concentriertem Alkohol übergossen, wodurch ein Theil mit brauner Farbe in Lösung *(a)* gieng, während kugelige Krystallaggregate im Rückstande blieben. Letztere zeigten nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol den Schmelzpunkt und die Eigenschaften des

Onospins und konnten auch durch neuerliche Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und Ononetin zerlegt werden. Die von Onospin abfiltrierte alkoholische Lösung *(a)* lieferte beim Verdunsten einen Rückstand, der nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Weingeist an seinen Reactionen, sowie am Schmelzpunkte und den Löslichkeitsverhältnissen als Ononetin identificiert werden konnte.

Nachdem nach dem Gesagten die Herstellung größerer Ononetinmengen unbequem große Verdünnungen erfordert, wenn man auf halbwegs gute Ausbeuten rechnen will, habe ich versucht, Ononetin aus dem Formononetin herzustellen. Hlasiwetz hat unter den Zersetzungsproducten des Formononetins durch Alkalien nur die Ameisensäure analytisch nachgewiesen und sich bezüglich des Ononetins nur darauf beschränkt, anzuführen, dass es hiebei ebenfalls entstehe, ohne jedoch analytische Belege, beziehungsweise den Schmelzpunkt anzuführen. Es war also auch aus diesem Grunde eine genaue Prüfung dieser Reaction wünschenswert.

$3^1/_2$ *g* Formononetin wurden mit Barytwasser 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht, hierauf erkalten gelassen und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Es bildet sich anfangs eine milchige Trübung, worauf sich nach mehreren Stunden am Boden eine ziemlich dicke Krystallkruste ausscheidet.

Die ausgeschiedenen Krystalle wurden aus verdünntem Alkohol mehrmals, schließlich unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisiert, worauf sie in Form nahezu farbloser, nadelförmiger Krystalle erhalten wurden, die dasselbe Verhalten beim Schmelzen zeigten wie die Ononetinkrystalle aus Onospin (133° beginnendes Erweichen, 145° klar geschmolzen).

Eine Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

0·2014 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0953 *g* H_2O und 0·5073 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_5$
C	68·70	69·23
H	5·25	5·13

Das aus dem Formononetin gewonnene Ononetin ist (wie auch die Elementaranalyse erkennen lässt) bedeutend schwieriger ganz rein zu erhalten wie das aus dem Onospin. Es haftet ihm nämlich hartnäckig etwas einer gefärbten Substanz, die nur unter großen Verlusten vollständig zu entfernen ist, an. Auch kann manchmal neben dem Ononetin eine geringe Menge eines feinen Pulvers bemerkt werden, das sich zuerst ausscheidet und ziemlich fest an den Boden anlegt, so dass die später ausfallenden Ononetinkrystalle schon mechanisch leicht davon getrennt werden können. Eine genauere Untersuchung dieses Pulvers konnte bisher seiner geringen Menge wegen noch nicht vorgenommen werden.

Für analytische Zwecke dürfte nach dem Gesagten die Darstellung des Ononetins aus dem Onospin vorzuziehen sein, dort aber, wo es auf absolute Reinheit nicht ankommt, ist der einfacheren Arbeit und besseren Ausbeute wegen der Gewinnung aus dem Formononetin der Vorzug zu geben.

Von den Eigenschaften des Ononetins möchte ich an dieser Stelle noch nachtragen, dass es sich in kalter Natriumcarbonatlösung langsam unter Entwicklung von Kohlendioxyd löst; Säuren scheiden aus dieser Lösung wieder Ononetin aus.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Ononetin.

In meiner ersten Arbeit über das Ononin habe ich nachgewiesen, dass die Zusammensetzung des Ononetins sich von der des Formononetins außer durch das Minus von CO — bedingt durch den Austritt des Ameisensäureradikels — auch noch durch den Mehrgehalt der Elemente eines Molecüls Wasser unterscheidet. Ich habe schon damals der Ansicht Raum gegeben, dass dieser Unterschied dadurch bedingt wird, dass eine anhydridartige Bindung gelöst wird, das Ononetin also drei Hydroxylgruppen (eine Hydroxylgruppe entsteht bei der Verseifung des Ameisensäureesters) mehr enthält als das Formononetin. Um den experimentellen Nachweis für diese Annahme zu erbringen, habe ich nun das Ononetin mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat behandelt und bin dabei zu nachstehenden Resultaten gelangt.

2·5 *g* Ononetin wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat durch 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsproduct mit Wasser übergossen und mehrere Stunden damit in Berührung gelassen.

Hiebei gelangte eine gelblichbraune krystallinische Masse zur Ausscheidung, die auf der Pumpe filtriert und mit Wasser gründlich gewaschen wurde. Nach dem Trocknen wurde die Krystallmasse mit Alkohol gekocht, bis alles bis auf einen geringen Rest in Lösung *(L)* gegangen war. Dieser Rest, der ersichtlich schwerer löslich war als die Hauptmasse des Reactionsproductes, wurde für sich allein mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung erhielt man große farblose Krystalle, die aus Täfelchen bestanden, die zu Krystallaggregaten in der Weise vereinigt waren, dass das Ganze das Aussehen von Prismen erhielt. Die Verbindung war in Wasser vollständig unlöslich, in heißem Alkohol ziemlich schwer, in kaltem fast gar nicht löslich.

Der Schmelzpunkt lag bei 190°. Mit Braunstein und concentrierter Schwefelsäure entsteht eine braungefärbte Flüssigkeit.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen.

0·1920 *g* Substanz gaben 0·0834 *g* H_2O und 0·4891 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_6$
C	69·47	69·84
H	4·83	4·76

Diese Analyse war mit meiner Auffassung nicht in Übereinstimmung, da ihr entsprechend nur zwei Acetylgruppen in das Ononetinmolecül eingetreten wären, während der Eintritt von vier Acetylgruppen zu erwarten war; überdies muss auch ein Molecül Wasser entzogen worden sein.

Es wurde nun zur Untersuchung der leichter löslichen Antheile des früher genannten Reactionsproductes geschritten.

Aus der vorhin genannten, bei der Extraction der gesammten Reactionsmasse mit Alkohol erhaltenen Lösung *(L)* schieden sich beim Erkalten ebenfalls Krystalle aus, die aus gezähnten großen Blättern bestanden.

Diese Krystalle zeigten einen niedrigeren, aber unscharfen Schmelzpunkt und waren trotz mehrfachen Umkrystallisierens und Verwendung anderer Lösungsmittel nicht völlig einheitlich zu erhalten. Eine Elementaranalyse lieferte beträchtlich niedrigere Werte und zeigte ebenfalls, dass keine einheitliche Substanz vorlag. Durch systematisches Behandeln mit Alkohol und Eisessig konnte schließlich eine sehr geringe Menge eines bei 120° schmelzenden Körpers abgetrennt werden, so dass es den Anschein gewann, als ob in der Hauptmasse eine Mischung dieser niedrig schmelzenden mit der hoch schmelzenden Verbindung vorliege.

Nach mehrfacher Abänderung der Einwirkungsdauer des Essigsäureanhydrides gelang es endlich, den niedrig schmelzenden Körper als alleiniges Reactionsproduct zu erhalten. Es wurde hiebei auf folgende Weise verfahren:

1·5 *g* Ononetin wurden mit 15 cm^3 Essigsäureanhydrid und 1·5 *g* Natriumacetat (entwässert) durch 7 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Reactionsmasse in Wasser gegossen, wodurch eine zähe Schmiere zur Abscheidung kam, die trotz andauerndem Verreiben mit Wasser nicht fest wurde. Wird dieselbe in heißem Alkohol gelöst, so fällt sie beim Erkalten abermals als zähes Öl aus. Dieses Öl liefert beim Verreiben mit Äther ein blendend weißes Krystallpulver, während die die Krystallisation hindernde schmierige Substanz in Lösung geht.

Die Krystalle wurden aus heißem Alkohol unter Zusatz von etwas Äther umkrystallisiert; man erhält auf diese Weise büschelförmig vereinigte, farblose große Prismen, die nach gründlichem Waschen mit Äther und nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 119 bis 120° zeigten.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0·2032 *g* bei 90° getrockneter Substanz gaben 0·0969 *g* H_2O und 0·4887 *g* CO_2.

II.[1] 0·1806 *g* bei 90° getrockneter Substanz gaben 0·0861 *g* H_2O und 0·4339 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	Triacetylononetin	Tetraacetylononetin
C	65·59	65·52	65·75	65·00
H	5·29	5·29	5·02	5·00

Die Analyse würde also auf ein Triacetylononetin hinweisen.

Da die Unterschiede im Kohlenstoffgehalte bei Tri- und Tetraacetylononetin immerhin noch keine allzugroßen sind, wurde in einer neuen Probe der Acetylgehalt auch noch durch Verseifung und Bestimmung der hiebei gebildeten Essigsäure bestimmt.

0·6227 *g* Acetylproduct wurden mit 5 *g* chemisch reinen Ätznatrons (aus Natrium) und 25 cm^3 Wasser am Rückflusskühler gekocht; die Masse backt hiebei anfangs zusammen und löst sich dann allmählich mit braungelber Farbe. Nach dem Abkühlen wurde bei aufgesetztem Kühler mit reiner Phosphorsäure angesäuert und hierauf die ausgefallenen Krystalle auf der Pumpe filtriert.

Das Filtrat wurde nun unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln (Stutzer's Aufsatz, Durchleiten von Wasserdampf am Schlusse) destilliert und das Destillat mit Kalilauge titriert.

Es wurden hiebei 52·5 cm^3 Kalilauge (1 cm^3 = 0·005286 *g* KOH), entsprechend 0·2774 *g* Kaliumhydroxyd, verbraucht. Hieraus ergibt sich ein Acetylgehalt:

In 100 Theilen:

	Berechnet für	
Gefunden	Triacetylononetin	Tetraacetylononetin
34·20	29·45	35·83

In Erwägung des Umstandes, dass das Destillationsverfahren eher zu wenig als zu viel ergibt, dass ferner das

[1] Jede Probe war von anderer Darstellung; (II) auch noch aus Eisessig fractioniert krystallisiert.

Acetylproduct in kalter Kalilauge gänzlich unlöslich war, möchte ich das gefundene Resultat zu Gunsten eines Tetraacetylononetins deuten. Offenbar ist demselben etwas der früher beschriebenen Diacetylverbindung beigemengt, von der schon kleine Mengen genügen mussten, die in der Elementaranalyse zutage getretene Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes herbeizuführen.

Der Beweis, dass beim Kochen von Formononetin mit Alkalien außer der Abspaltung von Ameisensäure auch noch Eintritt eines Moleculs Wasser stattgefunden hat, kann übrigens unter allen Umständen als erbracht angesehen werden. Denn hiefür genügte der Nachweis, dass das Ononetin zwei Hydroxylgruppen mehr enthält als das Formononetin. Dass das Ononetin aber mindestens drei Hydroxylgruppen enthält, ist nach dem Angeführten wohl außer allem Zweifel.

Bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrides geht neben der Acetylierung stets auch eine Wasserentziehung vor sich, so dass Gemische entstehen. Nur bei sehr kurzer Einwirkung tritt die Wasserentziehung in den Hintergrund, dann ist aber das Acetylproduct nicht völlig rein.

Um dem Einwande zu begegnen, dass das Essigsäureanhydrid etwa eine tiefer eingreifende Veränderung des Ononetinmoleculs herbeigeführt hätte, wurde die bei der Verseifung des Acetylononetins erhaltene, vorhin erwähnte krystallisierte Verbindung genauer untersucht. Schon die Form der aus verdünntem Alkohol ausgeschiedenen Krystalle, der Schmelzpunkt, sowie die Reactionen wiesen auf Ononetin hin; die Analyse bestätigte dies.

0·1926 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0944 *g* H_2O und 0·4900 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_5$
C	69·38	69·23
H	5·44	5·13

Nachdem sich das Ononetin in Natriumcarbonat langsam unter Kohle dioxydentwicklung löst, könnte man auch

annehmen, dass beim Behandeln des Formononetins mit heißer Kalilauge eine Laktonbindung gelöst wird und eine Oxysäure entsteht. In meiner bisher zugrunde gelegten Ononetinformel wäre hiezu allerdings nicht die nöthige Anzahl von Sauerstoffatomen vorhanden, man könnte aber unter Annahme der Formel $C_{23}H_{18}O_6$ für das Formononetin dieser Schwierigkeit abhelfen. Wenn auch einzelne meiner bisherigen Versuche mit dieser Formel vereinbar wären, so stimmt doch die Mehrzahl derselben besser für die bisher angenommene. Überdies spricht die Unlöslichkeit des Acetylproductes in kalter Kalilauge gegen die Annahme einer Carboxylgruppe. Ich habe deshalb, da ein zwingender Grund für die Annahme einer Carboxylgruppe — es gibt bekanntlich eine Reihe mehrwertiger Phenole, die Carbonate zersetzen — nicht vorliegt, bisher meine alte Formel beibehalten. Die weitere Untersuchung wird voraussichtlich auch hier Klarheit schaffen.

Acetylonospin.

Nachdem die Acetylierung des Ononetins nicht so glatt vonstatten gieng, als ich erwartete, versuchte ich durch Acetylierung des Onospins und darauf folgende Spaltung durch verdünnte Säuren zu einem einheitlicheren Körper zu gelangen.

1 *g* Onospin wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat durch 3 Stunden gekocht; nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt in Wasser gegossen, wodurch eine zähe Masse zur Ausscheidung kam, die beim Verreiben mit sehr verdünnter Sodalösung hart und spröde wurde. Das so erhaltene Pulver wurde mit Wasser gut gewaschen und hierauf in heißem Alkohol gelöst. Nachdem die Verbindung aus der alkoholischen Lösung ölig ausfiel, wurde abermals in heißem Alkohol gelöst und die Lösung dann in kaltes Wasser gegossen. Die entstehende flockige Ausscheidung wurde filtriert, getrocknet und dann in Eisessig gelöst. Die klare eisessigsaure Lösung lieferte beim Eintröpfeln in Wasser zarte weiße Flocken, die nach dem Trocknen ein feines weißes Pulver bilden, das kein Krystallgefüge erkennen lässt. Versuche, die Verbindung krystallisiert zu erhalten,

schlugen fehl und wurden deshalb durch partielles Fällen der essigsauren Lösung mehrere Fractionen hergestellt. Alle diese Fractionen zeigten den Schmelzpunkt von 76 bis 80°.

Zwei durch möglichst verschiedenartige Behandlung erhaltene Fractionen lieferten bei der Analyse folgende Zahlen.

I. 0·2036 *g* Substanz (exsiccatortrocken) gaben 0·0962 *g* H_2O und 0·4413 *g* CO_2.

II. 0·2093 *g* Substanz (exsiccatortrocken) gaben 0·1004 *g* H_2O und 0·4554 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{38}H_{40}O_{17}$	$C_{36}H_{38}O_{16}$
C	59·11	59·34	59·37	59·50
H	5·25	5·33	5·20	5·23

Nachdem das Acetylproduct in kalter Kalilauge gänzlich unlöslich ist, möchte ich es als Heptaacetylonospin ($C_{38}H_{40}O_{17}$) ansprechen.

Jedenfalls hat hier keine Wasserabspaltung stattgefunden, da sonst der Kohlenstoffgehalt beträchtlich höher sein müsste.

Die ursprüngliche Absicht, durch Spaltung dieser Verbindung zu einem reinen acetylierten Ononetin zu gelangen, misslang, da der niedrige Schmelzpunkt die Einwirkung heißer verdünnter Säuren sehr erschwert.

Methoxylbestimmung im Ononetin.

Das schlechte Resultat bei der Methoxylbestimmung im Formononetin (1% Differenz) legte den Gedanken nahe, einen entsprechenden Versuch mit Ononetin zu machen, um hier womöglich genauere Zahlen zu erzielen.

0·3752 *g* Ononetin wurden in Benedikt's Modification des Zeisel'schen Apparates mit Jodwasserstoffsäure und etwas Essigsäureanhydrid behandelt; hiebei wurden 0·244 *g* Jodsilber erhalten.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für ein OCH_3 in $C_{18}H_{16}O_5$
$O.CH_3$	8·58	9·93

Das Resultat war also noch schlechter als bei Formononetin. Aus der jodwasserstoffsauren Lösung konnte nichts Brauchbares gewonnen werden, hingegen zeigte sich deutlich, dass eine geringe Menge des Ononetins verharzt war — offenbar die Ursache der schlechten Übereinstimmung des gefundenen Wertes mit dem theoretischen.

Methylierung des Formononetins.

Das Formononetin gibt beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid eine Monoacetylverbindung, enthält demnach eine Hydroxylgruppe. Es wurde nun versucht, den Wasserstoff dieser Hydroxylgruppe durch Methyl zu ersetzen, was auch thatsächlich auf folgende Weise gelang.

2 *g* Formononetin wurden mit 20 cm^3 Natriummethylatlösung (0·5 *g* Natrium in 20 cm^3 absolutem Methylalkohol) im geschlossenen Rohr durch 9 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet, wobei etwas Gas entwich. Der Rohrinhalt besteht aus einer gelblichen Krystallmasse, die aus langen Nadeln zusammengesetzt ist. Nach Hinzufügen von Wasser wurde mittels der Pumpe filtriert.

Der zurückbleibende Krystallbrei wurde gut mit Wasser gewaschen und hierauf mit Alkohol gekocht; hiebei gieng alles bis auf einen kleinen Rest, der scheinbar aus körnigen Krystallen bestand, in Lösung. Die nähere Untersuchung zeigte dann, dass diese Krystalle aus derselben Verbindung bestanden wie die Hauptmasse.

Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schieden sich kleine, unter dem Mikroskop als breite Blätter erkennbare Krystalle aus, die fractioniert aus heißem Alkohol krystallisiert wurden. Alle Fractionen lieferten dasselbe Product; auch durch Ausfällen der alkoholischen Mutterlaugen mit Wasser wurde — allerdings nicht im Grade vollständiger Reinheit — dieselbe Verbindung erhalten.

Die reine Verbindung krystallisiert in breiten, farblosen Blättern, die bei 156° schmelzen.

Eine Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·1863 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0816 *g* H_2O und 0·4858 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_5$
C	71·12	71·43
H	4·87	4·76

Es ist demnach ein Monomethylformononetin entstanden.

Das Methylformononetin ist in Wasser und Äther unlöslich; in kaltem Alkohol ist es schwer, in heißem ziemlich leicht löslich, in Benzol löst es sich schon in der Kälte leicht auf. Kalilauge vermag es in der Kälte nicht zu lösen, hingegen tritt beim Kochen allmählich Lösung ein, wobei sich die Flüssigkeit gelb färbt und einen an Anis erinnernden Geruch verbreitet.

Braunstein und Schwefelsäure liefern eine kirschrothe Flüssigkeit.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Methylformononetin.

0·3132 *g* Substanz wurden mit 10 cm^3 Jodwasserstoffsäure und 1 cm^3 Essigsäureanhydrid in der Benedikt'schen Modification des Zeisel'schen Methoxylbestimmungsapparates erhitzt, das entweichende Jodmethyl wie üblich in alkoholischer Silbernitratlösung aufgefangen.

Hiebei wurden 0·4309 *g* Jodsilber erhalten.

Dies gibt in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2O.CH_3$ in $C_{20}H_{16}O_5$
$O.CH_3$	18·16	18·45

In diesem Falle wurde demnach genaue Übereinstimmung mit der theoretischen Menge erreicht, was bekanntlich weder bei Ononetin, noch Formononetin möglich war, trotzdem genau in derselben Weise vorgegangen wurde; hier war eben keine Verharzung bemerkbar, sondern die Substanz löste sich klar in der Jodwasserstoffsäure.

Der Inhalt des Methoxylbestimmungskölbchens wurde in wässerige schweflige Säure gegossen, wodurch ein nahezu farbloses krümliges Pulver zur Ausscheidung kam. Dieses wurde abfiltriert, mit Wasser gründlich gewaschen, hierauf in Alkohol heiß gelöst und aus dieser Lösung mit Wasser gefällt. Es hinterblieb ein weißes zartes Pulver, das unter dem Mikroskop keine Krystallstructur erkennen ließ. Der Schmelzpunkt, sowie die Reactionen machten es wahrscheinlich, dass es mit der aus Formononetin durch Jodwasserstoff erhaltenen Verbindung identisch sei, was ja auch zu erwarten war. Da die Substanz aber amorph ist, es mir überdies auffallend schien, dass der Ameisensäurerest durch den Jodwasserstoff nicht abgespaltet werden sollte, wurde die Substanz analysiert.

Hiebei ergaben sich folgende Zahlen:

0·1476 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·0562 *g* H_2O und 0·3806 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_5$
C	70·32	70·13
H	4·23	3·89

Es ergab sich somit vollständige Übereinstimmung mit den bei Formononetin gefundenen Werten.

Einwirkung von Kalilauge auf Methylformononetin.

0·5 *g* Methylformononetin wurden 2 Stunden am Rückflusskühler mit zehnprocentiger Kalilauge gekocht, wobei allmählich die Verbindung mit gelber Farbe in Lösung gieng. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert, was Ausscheidung weißer Flocken zur Folge hatte. Es wurde nun filtriert und die ausgeschiedene Substanz in heißem Alkohol gelöst; zur heißen alkoholischen Lösung wurde solange heißes Wasser gefügt, als die Lösung noch klar blieb; beim Erkalten fielen dann schwach röthlich gefärbte lange Nadeln aus, die in ihrem Aussehen etwas an Ononetin erinnerten. Die Verbindung zeigt auch beim Schmelzen ein ähn-

liches Verhalten wie das Ononetin, der Schmelzpunkt erstreckt sich von 95° bis 110°.

Die Analyse der noch etwas röthlich gefärbten Substanz (vollständige Entfärbung gelingt ebenso schwer wie bei Ononetin) ergab folgende Zahlen:

0·1852 *g* Substanz (exsiccatortrocken) gaben 0·0946 *g* H_2O und 0·4709 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_5$
C	69·45	69·93
H	5·67	5·52

Die Verbindung ist demnach als Methylononetin anzusprechen. Das Methylononetin ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich. Benzol und Eisessig lösen auch in der Kälte erhebliche Mengen der Verbindung.

Kalilauge löst in der Kälte nur allmählich das Methylononetin mit gelber Farbe; mehrmalige Erneuerung der Lauge und andauerndes Schütteln ist nöthig, um Lösung zu bewirken. Dies ist umso auffallender, als beim Übergang des Methylformononetins in Methylononetin entsprechend dem Vorgang bei der Verseifung des Formononetins 1 Molecül Wasser gebunden wird, was wohl auch hier nur durch Bildung zweier neuer Hydroxylgruppen gedeutet werden kann. Da das Ononetin sich in Alkalien sehr leicht löst, ist offenbar die methylierte Hydroxylgruppe die Ursache der Schwerlöslichkeit des Methylononetins.

Ein Versuch, die Methylierung des Formononetins durch Kochen einer methylalkoholischen Lösung der Verbindung mit überschüssigem Jodmethyl und Natriummethylat durchzuführen, gelang insoferne nicht, als einerseits selbst nach zwanzigstündigem Kochen noch viel unverändertes Formononetin vorhanden war, anderseits nur ein unreines methyliertes Product entstanden war.

Wird hingegen bei der Darstellung durch Erhitzen im Rohre die angegebene Temperatur auch nur um 10° überschritten, so entstehen neben dem Methylproducte stark gefärbte Verbindungen, die seine Reindarstellung sehr erschweren. Die Einhaltung der angegebenen Temperatur erscheint daher im Interesse einer guten Ausbeute geboten.

Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydroxyd auf das Formononetin.

12 *g* Formononetin wurden in 3 Portionen zu je 4 *g* im Nickeltiegel mit Kaliumhydroxyd (je 30 *g*) unter lebhaftem Umrühren verschmolzen. Das Formononetin löst sich hiebei mit intensiv orangegelber Farbe, unter heftigem Schäumen entweichen brennbare Gase und ein äußerst heftiger, an Anis erinnernder Geruch entwickelt sich. Nach circa einer halben Stunde begann die Masse zu sinken und in diesem Augenblicke muss das Erhitzen beendet werden, um einem Misslingen des Versuches vorzubeugen.

Die Schmelze wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die sich abscheidenden Krystalle (vorwiegend aus Kaliumsulfat bestehend) abfiltriert und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt.

Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleiben lange Krystallnadeln, die in eine dunkelbraune zähflüssige Masse eingebettet sind. Beim Verreiben mit Wasser löst sich diese auf, während die Krystalle ungelöst bleiben. Dieselben wurden auf der Pumpe filtriert und zeigten nach dem Waschen mit Wasser die Gestalt blendend weißer flacher Nadeln, die an der Luft verwitterten; ihre Menge betrug 1·2 *g*. (Die Verarbeitung des Filtrates *(b)* siehe später.) Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 205°, wobei heftiges Schäumen eintrat.

In heißem Wasser ist sie leicht löslich, beim Erkalten der wässerigen Lösung tritt Abscheidung nadelförmiger Krystalle ein; aus der kalt gesättigten Lösung scheidet sich die Verbindung beim Verdunsten des Lösungsmittels in dicken Prismen ab. In Sodalösung ist die Substanz unter Aufbrausen löslich, es liegt demnach eine Säure vor.

Nachdem die Säure sich sichtbarlich an der Luft veränderte, also Krystallwasser zu enthalten schien, wurde zunächst eine Wasserbestimmung ausgeführt.

Zu diesem Zwecke wurden die durch Abkühlen der heiß gesättigten wässerigen Lösung erhaltenen kleinen nadelförmigen Krystalle unter der Presse zwischen Filtrierpapier vollkommen trocken gepresst und hierauf bei 105° getrocknet.

0·6026 *g* Substanz verloren hiebei 0·0796 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_4 + 1^1/_2 H_2O$
H_2O	13·20	14·91

Die Elementaranalyse der Säure lieferte folgende Zahlen:

0·1998 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·0735 *g* H_2O und 0·4012 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_4$
C	54·76	54·54
H	4·08	3·89

Um die Säure noch besser zu charakterisieren, wurde nun das Silbersalz dargestellt, indem das Ammoniumsalz mit Silbernitrat gefällt wurde. Der dabei entstehende gallertartige Niederschlag wird nach einiger Zeit krystallinisch und erscheint dann unter dem Mikroskop als aus feinen sternförmig gruppierten Prismen bestehend. Am Lichte nimmt das ursprünglich farblose Salz eine graue Farbe an, beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein, weshalb ein Umkrystallisieren unmöglich war.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0·1574 *g* Substanz (in Vacuum über Schwefelsäure getrocknet) gaben 0·0326 *g* H_2O, 0·1830 *g* CO_2 und 0·0656 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5AgO_4$
C	31·71	32·17
H	2·30	1·92
Ag	41·68	41·38

Die Säure besitzt demnach die Zusammensetzung einer Dioxybenzoesäure.

Um zu erfahren, welche der verschiedenen Dioxybenzoesäuren vorlag, wurde eine kleine Menge auf einem Uhrglase erhitzt, bis Kohlendioxydentwicklung stattfand und die dabei wegsublimierende Verbindung auf einem Glastrichter aufgefangen.

Das Sublimat zeigte den Schmelzpunkt und die Eisenreaction[1] des Resorcins und gab mit Phtalsäureanhydrid Fluorescein (auch die Säure selbst eignet sich zur Fluoresceinbildung), es war demnach Zerfall in Kohlendioxyd und Resorcin eingetreten.

Nachdem die Säure selbst in ihren Reactionen (mit Eisenchlorid rothviolett, Chlorkalk zuerst violett, dann braun) und ihrem Schmelzpunkte (auch die von Kostanecki[2] festgestellte Abhängigkeit von der Schnelligkeit des Erhitzens wurde beobachtet) mit der β-Resorcylsäure[3] übereinstimmte, unterlag es keinem Zweifel, dass diese Säure thatsächlich als Spaltungsproduct des Ononins entstanden war. Ich erwähne hiebei noch, dass für den Krystallwassergehalt der Säure $^1/_2$, $1^1/_2$, $2^1/_2$ und 3 Molecüle Wasser angegeben werden je nach der Concentration der Lösung, aus der die Abscheidung stattfindet; ich fand $1^1/_2$ Molecüle Wasser, doch waren offenbar auch Krystalle mit $^1/_2$ H_2O beigemengt.

[1] Die Eisenreaction ist in diesem Falle mehr violett als blau, was vermuthlich von unzersetzt mitsublimierten Säurespuren herrührt. Ich habe mich an synthetisch dargestellter β-Resorcylsäure von der Gleichartigkeit der Erscheinung überzeugt.

[2] Ber. d. d. chem. Ges., XVIII, 1983.

[3] Merkwürdigerweise fand auch Kostanecki in dieser Säure stets den Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch; vermuthlich wird eben schon beim Trocknen bei 105° eine Spur Kohlendioxyd abgespalten.

Das vorhin (S. 1178) erwähnte Filtrat *(b)* von der β-Resorcylsäure wurde zunächst auf ein kleines Volumen eingedunstet, wobei noch eine geringe Menge der genannten Säure ausfiel, die abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde nun mit Bleizuckerlösung versetzt, wodurch ein dicker Niederschlag zur Ausscheidung kam. Das Filtrat von diesem Niederschlage lieferte nach Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und darauffolgendes Eindunsten eine sehr geringe Menge eines sauren Sirups, der vorläufig nicht weiter untersucht werden konnte.

Der Bleiniederschlag wurde ebenfalls durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei abfiltriert und das Filtrat eingedunstet; es hinterblieb eine rothbraune, sehr zähflüssige Masse, deren wässerige Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wurde, welche Farbe durch Sodazusatz zuerst in Violett, dann in Roth übergieng. Auch dieser Sirup zeigt saure Reaction; durch Kochen mit Baryumcarbonat konnte ein Barytsalz als spröde rothbraune Masse erhalten werden. Die nähere Untersuchung dieser vermuthlich zum Brenzkatechin in Beziehung stehenden Verbindung bleibt ebenfalls der weiteren Untersuchung vorbehalten.

Die mit Äther ausgeschüttelte schwefelsaure Lösung der Kalischmelze wurde zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit dem schon beim Ansäuern ausgefallenen Kaliumsulfat vereinigt und im Extractionsapparat mit absolutem Alkohol extrahiert.

Hiebei erhielt man eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus der sich beim Verdunsten des Alkohols Krystalle (1·5 *g*) ausscheiden, die, wie Schmelzpunkt, Reactionen und Elementaranalyse zeigten, aus Ononetin bestanden. Aus der Mutterlauge vom Ononetin konnte nichts Brauchbares mehr gewonnen werden.

Der Umstand, dass bei der beschriebenen Kalischmelze ein Theil des Ononetins unzersetzt geblieben war, könnte eine längere Schmelzdauer als geeigneter erscheinen lassen. Dahin zielende Versuche ergaben aber, dass dann die Ausbeute

an β-Resorcylsäure bedeutend schlechter wird, abgesehen davon, dass sich die Schmelze dann auch meistens entzündet.

Anwendung von weniger wasserfreiem Ätzkali (zur Anwendung gelangte das gewöhnliche Ätzkali in Stangenform) lieferte naturgemäß noch mehr unzersetztes Ononetin und daher auch wenig Resorcylsäure; die vorstehend geschilderte Methode hat sich durchaus als die zweckmäßigste erwiesen.

Weiteres über die chemische Natur des Ononins hoffe ich in nicht allzu ferner Zeit, sobald mir wieder größere Mengen dieses Stoffes zur Verfügung stehen werden, mittheilen zu können.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten **Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerolds Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

